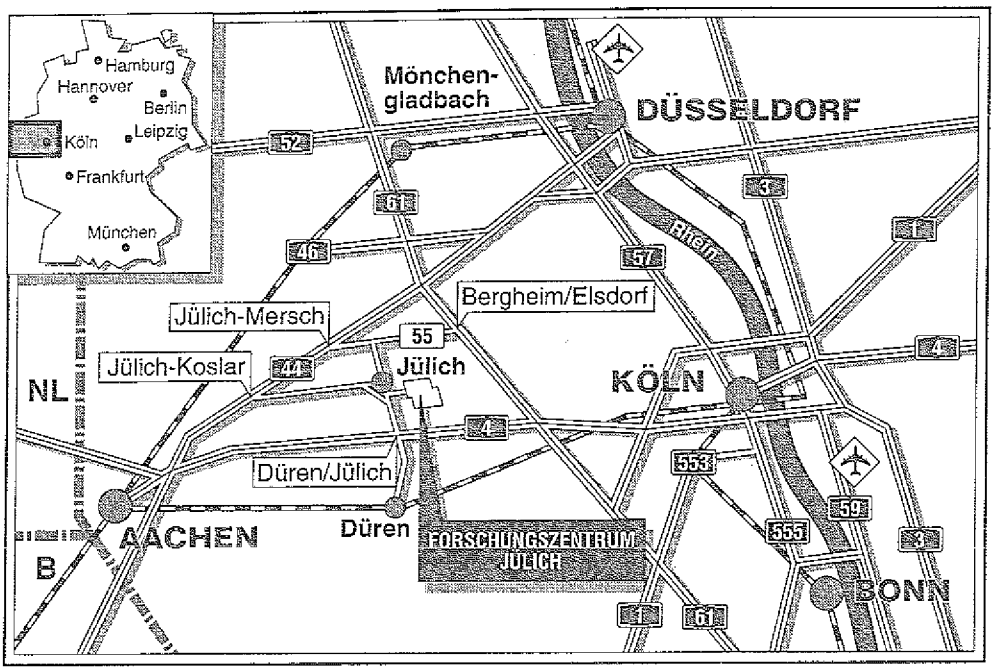
FORSCHUNGSZENTRUM JÜLICH GmbH

Institut für Festkörperforschung

Amorphisierung und Spannungsabbau in Silizidfilmen unter Ionenbeschuß

Christoph Hardtke



Berichte des Forschungszentrums Jülich ; 2575
ISSN 0366-0885
Institut für Festkörperforschung Jül-2575
D 82 (Diss. RWTH Aachen)

Zu beziehen durch: Forschungszentrum Jülich GmbH · Zentralbibliothek
Postfach 1913 · D-5170 Jülich · Bundesrepublik Deutschland
Telefon: 02461/61-6102 · Telefax: 02461/61-6103 · Telex: 833556-70 kfa d

Amorphisierung und Spannungsabbau in Silizidfilmen unter Ionenbeschuß

Christoph Hardtke

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung

Der zunehmende Einsatz der Mikroelektronik in allen Bereichen der Technik ist hauptsächlich auf die immer weitere Verkleinerung integrierter elektronischer Schaltungen (sog. Chips) zurückzuführen, die es erlaubt, sowohl immer kürzere Verbindungen der einzelnen Bauelemente als auch immer mehr Bauelemente auf einem Chip unterzubringen. Dies verringert sowohl die Laufzeiten der Elektronen in den Schaltungen , und damit die Ansprech- und Zugriffszeiten als auch die Kosten pro Bauelement auf dem Chip. Damit verbunden ist eine drastische Erhöhung der Leistungsdichte elektronischer Geräte bei gleichzeitig sinkenden Anschaffungskosten. Am eindrucksvollsten läßt sich diese Entwicklung an der elektronischen Datenverarbeitung demonstrieren, die in den letzten beiden Jahrzehnten einen beispiellosen Aufschwung erfahren hat.

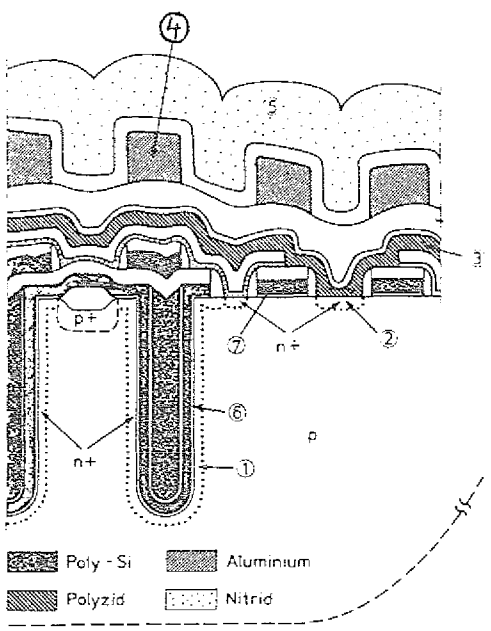


Abb. 1.1: Querschnitt durch die 4-MBit-DRAM-Speicherzelle von Siemens.
Es bedeuten:

1) mit Arsen dotierte Grabenaußenwand
2) Bitleitungskontakt bzw. Source- Gebiet des MOSFET
3) Bitleitung aus Polyzid ($MoSi_2$ auf Polysilizium)
4) Al- Metallisierungsbahnen
5) Passivierung
6) SiO_2- Dielektrikum des Grabenkondensators
7) Gate- Elektrode aus Polysilizium

Es genügt aber nicht allein nur das Bauelement zu verkleinern. Es müssen auch die Zuleitungen und Verbindungen der einzelnen Bauelemente untereinander in ihren Abmessungen mit verringert werden. Die dabei auftretenden Materialprobleme sollen am Beispiel des 4 MB DRAM (Direct Random Access Memory) Speicherchip der Fa. Siemens, Deutschland erläutert werden. In Abb. 1.1 ist ein Querschnitt durch ein Speicherelement des 4 MB DRAM gezeichnet. Man erkennt die in der Schnittebene verlaufende Bitleitung, die die Source-Gebiete der einzelnen MOSFETs verbindet und aus einem Polyzid besteht. Ein Polyzid ist ein Verbund aus einer hochdotierten polykristallinen Siliziumschicht und einer darauf liegenden Silizidschicht, hier $MoSi_2$. Es dient als Ersatz für das vorher für diese Verbindungen verwendete Aluminium, dessen Temperaturfestigkeit nicht ausreichte, um den in der weiteren Produktionsprozessabfolge notwendigen Temperaturen standzuhalten. Außerdem tritt bei der hier erreichten Integrationsdichte, sprich: Verkleinerung der Strukturen, Elektromigration der Al- Atome auf, bedingt durch die als Folge der sehr kleinen Querschnitte der Bitleitung sehr hohen Stromdichten. Das zunächst als Alternative gewählte hochdotierte polykristalline Silizium erwies sich zwar als genügend temperaturresistent, führte aber infolge seines hohen elektrischen Widerstandes (dotierter Halbleiter!) zu intolerabel hohen Laufzeiten der Elektronen, die den Vorteil der Miniaturisierung wieder kompensiert hätten. Erst das Polyzid hat die gewünschten Eigenschaften der Hochtemperaturfestigkeit und guten elektrischen Leitfähigkeit, da Silizide aus Hartmetallen wie Tantal, Molybdän oder Wolfram sehr hohe Schmelzpunkte besitzen und überdies metallisch leitend sind.

Jedoch ist auch der Einsatz von Siliziden als Verbindungsmaterial nicht unproblematisch, da diese im Verbund mit dem polykristallinen Silizium sehr hohe innere Spannungen im GPa- Bereich aufweisen als Folge unterschiedlicher thermischer Ausdehnungen von Silizid und polykristallinem Silizium. Dadurch bedingt können Filmrisse und/oder Ablösungen des Films von seiner Siliziumunterlage auftreten, die zum partiellen Ausfall des Bauteils führen. Eine Relaxation dieser Spannungen, vorzugsweise bei niedrigen Temperaturen, ist daher von Bedeutung. Hinweise auf einen Spannungsabbau der inneren Spannungen in den Silizidfilmen durch Beschuß der Filme mit Ionen liefert eine Arbeit, in der das Spannungsverhalten von Tantalsilizidfilmen ($TaSi_2$) auf Siliziumsubstraten unter Wasserstoff- und Deuteriumionenbeschuß beobachtet wurde (Hardtke et al.). In der vorliegenden Arbeit soll

dieser Weg, von dem bis dato nur seine Existenz gezeigt wurde, an den Siliziden aus Tantal und Molybdän weiterverfolgt werden und insbesondere die mikrostrukturellen Veränderungen der Silizide unter Ionenbeschuß untersucht werden.

2. Physikalische Grundlagen

2.1 $TaSi_2$ und $MoSi_2$: Kristallstruktur und elektrische Leitfähigkeit

Als Silizide bezeichnet man alle Verbindungen zwischen Silizium und Metallen, wobei hauptsächlich nur die Metalle der Gruppen IVb bis VIIIb (Einspruch et al.) von Bedeutung sind. Im folgenden sollen die in dieser Arbeit untersuchten Silizide aus Tantal und Molybdän vorgestellt werden. Wie aus dem Phasendiagramm in Abb. 2.1 erkennbar ist, bilden Tantal und Silizium je nach Zusammensetzung eine ganze Reihe von Phasen. Dabei ist $TaSi_2$ die siliziumreichste Phase, die dann auch als Gleichgewichtsphase bei dünnen Silizidfilmen auf Siliziumsubstraten gefunden wird.

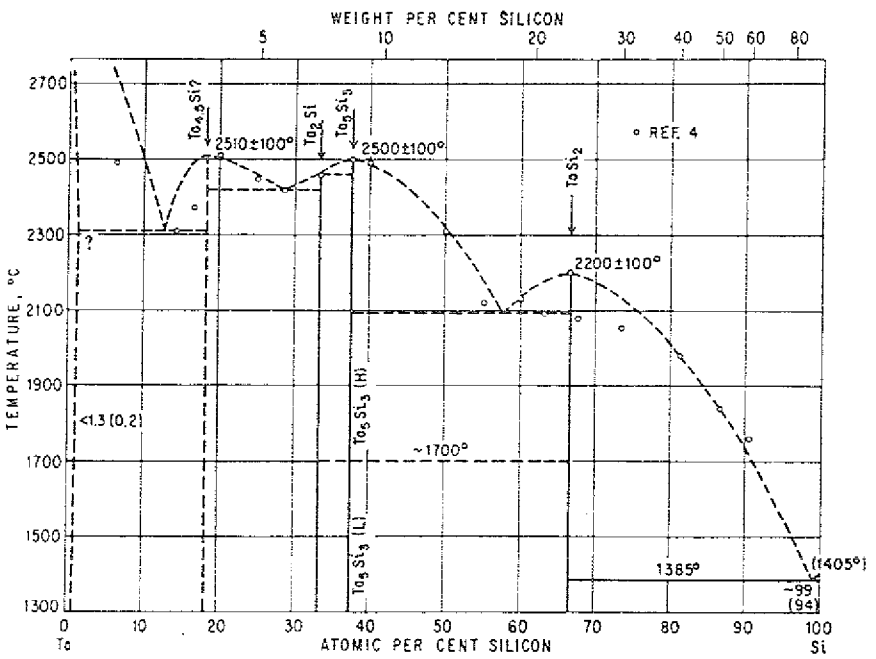


Abb. 2.1: Phasendiagramm von $TaSi_2$. Die hexagonale $TaSi_2$- Phase hat einen sehr engen Existenzbereich (nach Hansen und Anderko).

$TaSi_2$ bildet ein hexagonales Gitter mit neun Atomen in der Elementarzelle und den Gitterparametern a = 4,7821 Å und c = 6.5695 Å.Die Strukturberichteklassifikation ist C 40, der Name der Struktur ist $CrSi_2$. Die Raumgruppe ist P 6_2 2 2, und die JCPDS- Tabellen (JCPDS) geben die Phasennummer 38-483 an. Man kann sich das Kristallgitter von $TaSi_2$ aufgebaut denken aus einer Schichtung von Atomebenen, in denen jeweils ein Tantalatom von einem Sechserring aus Siliziumatomen umgeben ist (Abb

2.2a). In diesen Ebenen gibt es drei gleichwertige Richtungen b, c und d. Beginnend auf der ersten Ebene aus Sechserringen, der Lage A (Abb 2.2b), stapelt man die nächste Ebene um das $\sqrt{\frac{3}{4}}$- fache eines Atomabstandes zwischen Tantal- und Siliziumatom in b- Richtung verschoben auf die erste Ebene und erhält die Lage B. Darauf stapelt man die dritte Ebene um denselben Betrag in c- Richtung verschoben und erhält die Lage C. Die Atomkoordinaten der Atome in der Elementarzelle, wie man sie auch zur Berechnung der Strukturfaktoren braucht (siehe Kap 3.4.1), sind in Einheiten der Gitterparameter (Strukturberichte):

Ta_1	$\frac{1}{2}$	0	$\frac{1}{6}$	Si_1	$\frac{1}{6}$	$-\frac{1}{6}$	$\frac{5}{6}$	Si_4	$-\frac{1}{6}$	$\frac{1}{6}$	$\frac{5}{6}$
Ta_2	0	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	Si_2	$-\frac{1}{3}$	$-\frac{1}{6}$	$\frac{1}{2}$	Si_5	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{6}$	$\frac{1}{2}$
Ta_3	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{5}{6}$	Si_3	$\frac{1}{6}$	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{6}$	Si_6	$-\frac{1}{6}$	$-\frac{1}{3}$	$\frac{1}{6}$

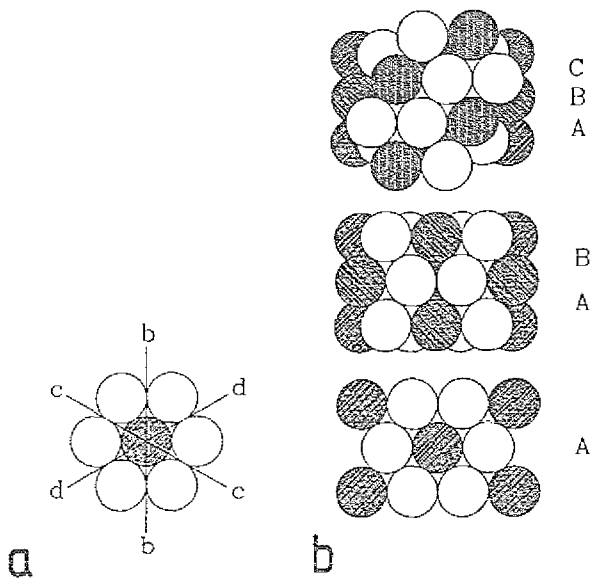


Abb. 2.2: a) Ringkonfiguration aus einem Ta-Atom, umgeben von sechs Siliziumatomen.

b) Erzeugung der hexagonalen $TaSi_2$-Struktur aus der Stapelung von Sechserringebenen ABC. Die einzelnen Ebenen A, B und C werden dabei in den drei Richtungen b, c und d um jeweils $\sqrt{\frac{3}{4}}$ Atomabstände gegen die darunter liegende Ebene verschoben (nach Zimmermann).

Die Herstellung von $TaSi_2$-Filmen auf Siliziumsubstraten erfolgt in der

Regel durch sequentielle Kathodenzerstäubung (Sputtern), wobei die Konstituenten abwechselnd in Einzelschichten von 3 nm Ta und 7 nm Si bis zu der gewünschten Gesamtdicke abgeschieden werden. Dadurch wird das Dickenverhältnis der Si- und Ta- Einzelschichten der Stöchiometrie von $TaSi_2$ entsprechend gehalten. Eine alternative Methode ist die Simultan-Deposition aus einem $TaSi_2$- Target (Cosputtern), bei der zunächst eine amorphe $TaSi_2$- Mischung abgeschieden wird. Die Formierung zum hexagonalen $TaSi_2$ geschieht dann in beiden Fällen durch eine thermisch aktivierte Festkörperreaktion. Abb. 2.3 zeigt, daß im Bereich zwischen 570 K und 970 K mikrokristallines $TaSi_2$ bei gleichzeitiger Auflösung der Vielschichtstruktur durch Interdiffusion ensteht. Die vollständige Formierung zu hexagonalem $TaSi_2$ findet aber erst oberhalb von 1070 K statt. Bestätigt wird dieses Ergebnis auch durch andere Autoren (Tien et al, Magee et al.), dahingehend, daß eine vollständige Formierung erst oberhalb 1173 K stattfinden kann.

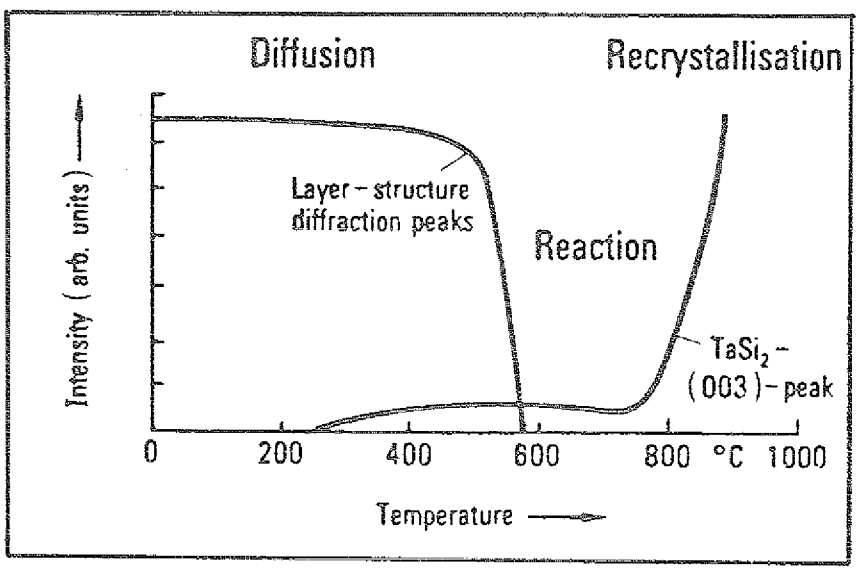


Abb. 2.3: Formierung von $TaSi_2$ aus amorphen Ta-Si-Doppelschichtpaketen, bestehend aus jeweils 3 nm Ta und 7 nm Si. Mit Hilfe der Röntgendiffraktometrie wurden die Intensitäten der Doppelschichtstrukturreflexe und des (003)- Reflexes des hexagonalen $TaSi_2$ als Funktion der Formierungstemperatur bestimmt. (nach Russwurm et al.).

Die niedrigsten Werte des elektrischen Widerstandes (40 - 55 $\mu\Omega$ cm, Angilello et al, Tien et al. und Tsai et al.) erhält man, weitgehend unabhängig von der Depositionsart, erst nach Temperungen bei Temperaturen zwischen 1070 K und 1270 K. Die vollständig formierte hexagonale

$TaSi_2$- Phase zeigt dann einen linearen Verlauf des elektrischen Widerstandes mit der Temperatur, der für gute Schichten bei ca. 30 K auf den Restwiderstandswert von ca. 7,3 $\mu\Omega$ cm abbiegt (Tien et al). Dieses Verhalten ist typisch für metallische Leitfähigkeit und das Restwiderstandsverhältnis ergibt sich zu $R_{RT}/R_{1,5K} \simeq 7$.

Das zweite in dieser Arbeit untersuchte Silizid ist $MoSi_2$. Diese siliziumreichste Phase von Molybdän und Silizium bildet sich ebenfalls als Gleichgewichtsphase bei dünnen Silizidfilmen auf Siliziumsubstraten aus. Das tetragonale Gitter enthält sechs Atome in der Elementarzelle und hat die Gitterparameter a = 3,206 Å und c = 7,877 Å (Einspruch et al). Die Strukturberichteklassifikation geben die C 11_b- Klasse an, die Raumgruppe ist I4/mmm, und die JCPDS- Tabellen geben die Phasennummer 6-681 an. Ebenso wie bei $TaSi_2$ kann man sich auch hier die Elementarzelle aus der Stapelung von Sechserringebenen, hier allerdings in einer ABAB- Stapelfolge vorstellen (siehe Abb 2.2a,b). Die Atomkoordinaten der Atome in der Elementarzelle sind in Einheiten der Gitterparameter (Strukturberichte):

Mo_1	0 0 0	Si_1	$0\ 0\ \frac{1}{3}$	Si_3	$\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ \frac{5}{6}$
Mo_2	$\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}$	Si_2	$-(0\ 0\ \frac{1}{3})$	Si_4	$-(\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{6})$

Die Deposition von $MoSi_2$ auf Sililiziumsubstraten erfolgt prinzipiell auch nach den für $TaSi_2$ verwendeten Verfahren. Zusätzlich wird auch noch, besonders im industriellen Bereich, die chemische Gasphasen-Deposition (engl. Chemical Vapour Deposition, CVD) verwendet. Die Formierung zu $MoSi_2$ geschieht in einer thermisch aktivierten Festkörperreaktion. Die Phasenabfolge von $MoSi_2$- Filmen mit Siliziumüberschuß während der Reaktion als Funktion der Temperatur zeigt ab 620 K die Formierung einer metastabilen hexagonalen $MoSi_2$- Phase in kleinen Inseln innerhalb der amorphen Matrix. Mit zunehmender Temperatur sinkt der amorphe Anteil zugunsten des hexagonalen $MoSi_2$, wobei zwischendurch an den Grenzflächen auch Mo_5Si_3 auftauchen kann. Bei Temperaturen oberhalb von 970 K beginnt sich das hexagonal $MoSi_2$ und auch das Mo_5Si_3 in die stabile Gleichgewichtsphase des tetragonalen $MoSi_2$ umzuwandeln (Loopstra et al). Allgemein wird das Temperaturintervall zwischen 870 K und 1070 K als Umwandlungsintervall von der metastabilen hexagonalen

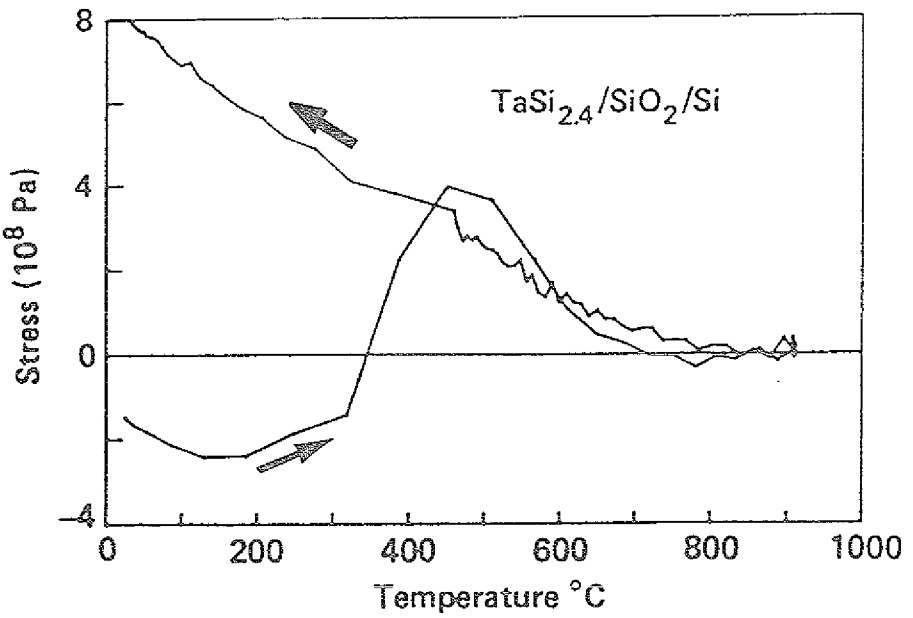
$MoSi_2$- Phase zur tetragonalen $MoSi_2$- Gleichgewichtsphase angegeben (Magee et al, Shibata et al. und Tsai et al.). Zu einer vollständigen Formierung des tetragonalen $MoSi_2$ ist jedoch ebenso wie bei $TaSi_2$ eine Temperung zwischen 1170 K und 1270 K notwendig (Loopstra et al und Shibata et al.). Diese Phase bleibt auch nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur erhalten, d.h. die hexagonale Phase taucht nur während der ersten Festkörperreaktion, ausgehend vom amorph deponierten Film, auf.
Das Widerstandsverhalten des tetragonalen $MoSi_2$ zeigt, ebenso wie $TaSi_2$, metallische Eigenschaften. Der Raumtemperaturwiderstand von $MoSi_2$ (es soll im folgenden nur noch die tetragonale Phase diskutiert werden) liegt zwischen 40 $\mu\Omega$ cm und 130 $\mu\Omega$ cm (Martin et al) und damit höher als der entsprechende Wert von $TaSi_2$. Untersuchungen von van Ommen et al. haben gezeigt, daß der Widerstand aus einem temperaturabhängigen Teil $\rho_i(T)$ und einem temperaturunabhängigen Restwiderstand ρ_r besteht, und es gilt:

$$\rho(T) = \rho_r + \rho_i(T) \qquad (2.1)$$

wobei $\rho_i(T)$ für alle untersuchten Filme im wesentlichen gleich ist, un abhängig von der Herstellungsart. Die starke Streubreite wird durch den Restwiderstand ρ_r verursacht. Zur Erklärung desselben untersuchten van Ommen et al. zwei Filmtypen, bei denen mit Hilfe der Transmissionselektronenmikroskopie die Stapelfehlerdichte zu $4 \times 10^8 m^{-1}$ und zu $5 \times 10^7 m^{-1}$ bestimmt wurde. Van Ommen et al. konnten so zeigen, daß der Restwiderstand von 139 bzw 39 $\mu\Omega$ cm durch die Streuung der Ladungsträger an den Stapelfehlern verursacht wird.

2.2 Innere Spannungen in $TaSi_2$- und $MoSi_2$- Filmen.

Generell teilt man Spannungen in dünnen Filmen auf Substraten in zwei Gruppen ein, intrinsische und und thermische Spannungen. Dabei werden mit "intrinsisch" alle Spannungen bezeichnet, die nicht thermischen Ursprungs sind . Für sie gibt es demgemäß eine Vielzahl von Ursachen, die meist mit der Herstellung der Filme verbunden sind und von deren Parametern kontrolliert werden.
In cogesputterten $TaSi_2$- und $MoSi_2$- Filmen auf Siliziumsubstraten treten intrinsischen Spannungen vor allem während der Deposition und



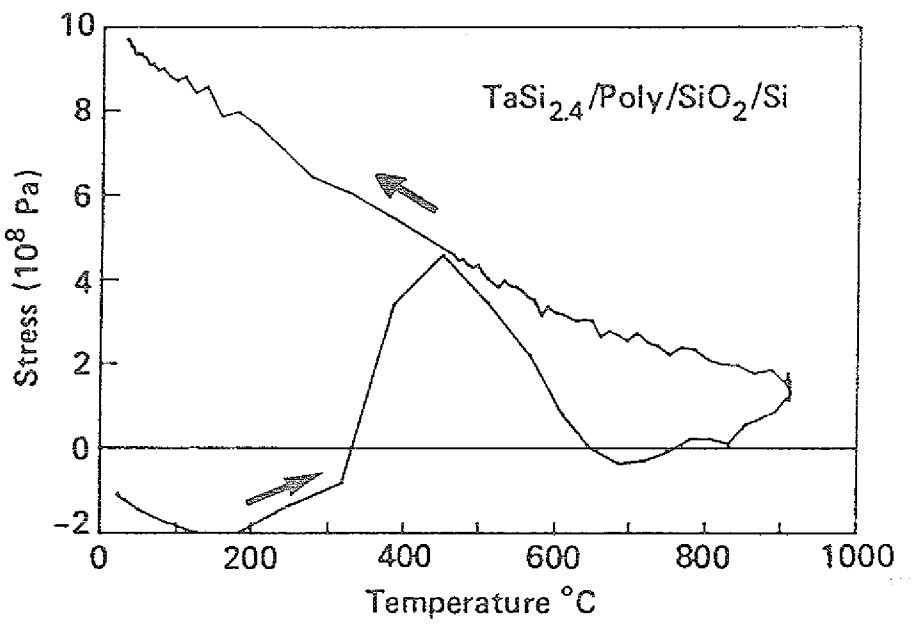


Abb. 2.4: Spannungen in 230 nm dicken $TaSi_2$- Filmen auf verschieden beschichteten (100) Si-Substraten als Funktion der Temperatur. Der Pfeil bezeichnet die Richtung des Temperzyklus (nach Pan und Blech).

vor der Kristallisation unterhalb von 1170 K auf. Messungen der Spannungen in Tantalsilizidfilmen (Pan et al) (Abb 2.4) zeigen deutlich die Entwicklung der intrinsischen Spannungen beim ersten Aufheizen im Temperaturintervall von Raumtemperatur bis 1170 K. Der Anstieg der Zugspannung, der zwischen 570 K und 770 K beobachtet wurde, (Abb 2.4) könnte auf die bei der Formierung des Silizides aus den Ausgangsmaterialien auftretende Volumenschrumpfung des Silizidfilmes (Einspruch et al) zurückführbar sein. Sie beträgt für $TaSi_2$ ca. 25% und müßte somit Spannungen von mehreren GPa verursachen, was jedoch nicht mit den Beobachtungen übereinstimmt. Man muß daher annehmen, daß diese Spannungen während des weiteren Formierungsprozesses relaxiert werden und sich daher nur ansatzweise ausprägen können.
Bei Erreichen der 1170 K, also der Temperatur, die zur vollständigen Formierung der hexagonalen $TaSi_2$- Phase notwendig ist, wird der Film nahezu spannungsfrei. Bei Abkühlen von 1170 K auf Raumtemperatur bilden sich dann Zugspannungen aus, die bei Raumtemperatur einen Endwert um 1 GPa erreichen. Erneut von Raumtemperatur aus aufgeheizt, durchlaufen die Spannungen ihre Abkühlkurve in umgekehrter Richtung, dies charakterisiert den Spannungszustand als rein elastisch. Die Spannungen sind außerdem proportional der durchlaufenen Temperaturdifferenz, also thermischen Ursprungs. Diese Beobachtungen, die auch an anderen Siliziden ($MoSi_2$, WSi_2) bestätigt wurden (Retajczyk et al und Loopstra et al.), zeigen, daß der Ursprung dieser Spannungen in der Differenz der thermischen Ausdehnungskoeffizienten $\Delta\alpha = (\alpha_f - \alpha_s)$ von Film und Substrat liegt. Daher gilt für den biaxialen Spannungszustand:

$$\sigma_f = E_f^* \, \varepsilon_f \qquad \text{mit } E_f^* = \frac{E_f}{1 - \nu_f} \qquad \text{und } \varepsilon_f = \Delta\alpha \, \Delta T \tag{2.2}$$

wobei E_f der Elastizitätsmodul des Filmes, ν_f die Poissonzahl, ε_f die Dehnung des Filmes in der Filmebene und ΔT die Temperaturdifferenz zwischen der Formierungs- und Einsatztemperatur der Silizide ist. Einsetzen der in Tab. 2.1 angegebenen elastischen Konstanten und Ausdehnungskoeffizienten in Gl 2.2 ergibt bei $\Delta T \cong 900$ K Spannungen von $\sigma_f \cong 1{,}2$ GPa für $TaSi_2$ und $\sigma_f \cong 1{,}5$ GPa für $MoSi_2$ auf <100> Siliziumsubstraten mit einem Ausdehnungskoeffizienten $\alpha_s = 3 \times 10^{-6}$ K^{-1}. Diese Werte stimmen mit experimentell ermittelten Werten überein (Loopstra et

al und Retajczyk et al.) was die thermischen Ausdehnungen von Film und Substrat als Ursache der beobachteten Spannungen bestätigt, und die hohe mechanische Belastung der Filme deutlich macht.

Silizid	$\frac{E}{1-\nu_f}$ $[10^{11}$ Pa$]$	α_f $[10^{-6}$ K$^{-1}]$
$TaSi_2$	3.4	7.1
$MoSi_2$	4.6	6.8

Tab. 2.1: Elastische Konstanten von $TaSi_2$ und $MoSi_2$

2.3 Teilchenbestrahlung von Festkörpern

Der Beschuß eines Festkörpers mit hochenergetischen Teilchen erzeugt Veränderungen in dessen Mikrostruktur, die im folgenden besprochen werden sollen:

Dringt ein hochenergetisches Teilchen in einen Festkörper ein, so verliert es einen Teil seiner Energie durch elektronische Anregung. Dieser Energieverlust wird durch das elektronische Bremsvermögen $\frac{dE_{el}}{dx}$ beschrieben, das bei hohen Teilchenenergien den Hauptteil der Energieverluste im Festkörper ausmacht. Die bestrahlungsinduzierten elektronischen Energieverluste führen in Metallen und Halbleitern nicht direkt zu "Strahlenschäden" und sollen deshalb hier nicht näher behandelt werden. Die zweite Ursache für einen Energieverlust eines eingeschossenen Teilchens sind elastische Stöße mit den Wirtsgitteratomen, die dabei einen Impulsübertrag erhalten und aus ihren Gitterpositionen gestoßen werden. Dieser Energieverlust wird durch das sog. nukleare Bremsvermögen $\frac{dE_n}{dx}$ beschrieben, das mit abnehmender Teilchenenergie ansteigt. Der gesamte auf diese Weise verbrauchte Energiebetrag wird Schädigungsenergie, T_{dam} genannt. Für sie gilt:

$$T_{dam} = E - Q(E) \qquad (2.3)$$

wobei Q(E) das über die Reichweiten integrierte elektronische Bremsvermögen des eingeschossenen Ions und aller Rückstoßatome ist.

Ein vom Bestrahlungsteilchen getroffenes Atom, das sog. "primäre Rückstoßatom" (PRA), wird, falls der Energieübertrag T größer als ein Schwellenwert T_d ist, unter Zurücklassung einer Leerstelle aus seinem

Gitterplatz gestoßen. Ist die primäre Rückstoßenergie ein Vielfaches von T_d, dann erzeugt das PRA eine Abfolge von sekundären, tertiären ... Verlagerungen, aus denen sich eine sog "Verlagerungskaskade" entwickelt. Die beim Ablauf der Defekterzeugung durch ein Ge^+- Ion in $TaSi_2$ und $MoSi_2$ zu erwartenden Einzelschritte sind in Tab. 2.2 stichwortartig zusammengefaßt. Da sich der gesamte Prozess in sehr kurzer

Zeitdauer in psec	Ereigniss	Ergebniss	Parameter
0 - 0,2	Abbremsung des Ge^+-Ions und Erzeugung primärer Ta- und Si-Rückstoßatome	Primäre Rückstoßatome	Rückstoßenergie T Wirkungsquerschnitt $d\sigma(E,T)$
0 - 0,2	Abbremsung der primären Rückstoßatome und Erzeugung von Stoßkaskaden	Leerstellen und niederenergetische Rückstoßatome, räumlich verteilt in Subkaskaden	T_d: Schwellenenergie für Verlagerungen θ_{SK}: Lokale Enerdichte in der Stoßkaskade n_{SK}: Mittlere Zahl der Subkaskaden pro Ion
0,2 - 0,3	Spike- Bildung	Überhitzte Schmelze mit reduzierter Dichte und Schockwelle	T_{Sp}: maximale Temperatur im Spike V_{Sp}: Größe des aufgeschmolzenen Volumens $\Delta\rho$: Dichtedefizit im Spike
0,3 - 10	Ausstoßung von Zwischengitteratomen und Abkühlung der Schmelze	stabile Frenkeldefekte Atomare Durchmischungszone (amorph oder kristallin)	m: atomare Mischungseffizienz $\nu(T)$: Zahl der stabilen Frenkeldefekte τ_{Sp}: Lebensdauer der Schmelzzone Verteilungen der Zwischengitteratome und Leerstellen

Tab. 2.2: Zusammenfassung der in einer Verlagerungskaskaden ablaufenden Prozesse, nach ihrer zeitlichen Reihenfolge geordnet.

Zeit, einigen psec, vollzieht, kann er nur mit Hilfe von Computersimulationen untersucht werden. Die so gefundenen Ergebnisse wurden mit experimentellen Befunden über das zurückbleibende Defektmuster verglichen.

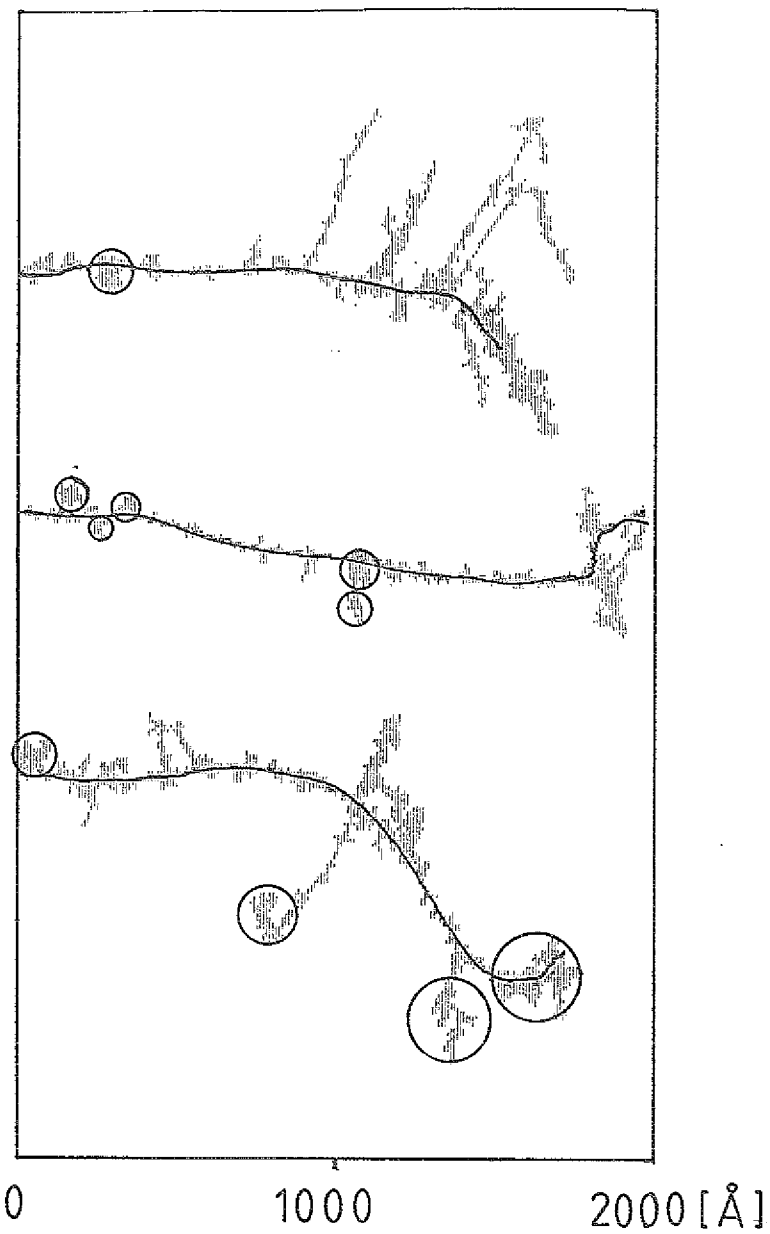


Abb. 2.5: Verteilung sämtlicher durch ein 400 keV Ge^+- Ion ausgelöster Verlagerungen in einer amorphen Ta/2Si-Matrix oberhalb einer Schwellenenergie T_d = 25 eV (nach TRIM von Biersack und Haggmark). Dick eingezeichnet ist der Weg des Ions, die grau unterlegten Flächen sind die Verlagerungsorte.

Die Defekterzeugung kann danach in zwei wesentliche Schritte unterteilt werden: Die sog. Stoßkaskade und den sog. Spike. Im Verlauf der Stoßkaskade wird die primäre Rückstoßenergie unter den Atomen der Kaskade verteilt und diese dabei aus ihren Gitterplätzen unter Zurücklassung von Leerstellen herausgestoßen. Dieser Prozess bricht ab, wenn die übertragene Rückstoßenergie kleiner als die zu einer Verlagerung minimal notwendige Rückstoßenergie, die sog. "Schwellenenergie" T_d wird. Unter der Annahme von binären Stößen, also Zweierstößen zwischen einem bewegten Atom und einem ruhende Gitteratom, kann mit Hilfe von Computersimulationen (beispielsweise dem TRIM- Programm von Biersack und Haggmark) die räumliche Verteilung aller Stöße oberhalb der Schwellenenergie ermittelt werden. Da die Zahl der verlagerten Atome linear mit T_{dam} ansteigt, bezeichnet man solche Stoßkaskaden auch als linear. Typische Resultate einer solchen TRIM- Rechnung sind in Abb. 2.5 dargestellt. Dabei sind sämtliche Orte, an denen Atome mit Energien T oberhalb der Schwellenenergie T_d verlagert wurden, grau unterlegt, wobei die Verlagerungen von einem Ge^+- Ion in einer amorphen Ta/2Si-Matrix auslöst wurden. Der dick gezeichnete Strich bezeichnet die Bahn des Ge^+- Ions, das von den Verlagerungen umgeben ist. Die größeren grauen Bereiche entlang der Ionenbahn sind räumlich etwas voneinander getrennte sog. Subkaskaden (siehe umrandete Bereiche in Abb. 2.5). Der Grund des Auftretens von Subkaskaden ist folgender: Bei höheren Energien legt das Ge^+- Ion zwischen zwei Stößen mit größeren Energieüberträgen Strecken zurück, die größer werden als die Durchmesser der von den sekundären Rückstoßatomen erzeugten Subkaskaden. Ganz generell kann das Aufbrechen des Verlagerungsgebietes in räumlich voneinander getrennte Bereiche als Fluktuationsphänomen des Abbremsvorganges betrachtet werden. In Cu tauchen z.B. deutlich voneinander getrennte Subkaskaden oberhalb von T_{PRA} = 50 keV auf und ihre Zahl wächst von da an linear mit der Schädigungsenergie T_{dam} in keV gemäß:

$$n_{sc} \approx 0{,}03\ T_{dam} \qquad (2.4)$$

an. Da die Massen von Cu und Ge sowie die Dichten von Cu, $TaSi_2$ und $MoSi_2$ einander ähnlich sind, sind für die Ge- Bestrahlung von $TaSi_2$ und $MoSi_2$ ähnliche Verhältnisse zu erwarten, zumal die TRIM- Bilder in Abb. 2.5 deutlich die Aufspaltung in Subkaskaden zeigen.
Form und Volumen der Subkaskaden sind wegen ihrer unregelmäßigen Beran-

dung nur sehr schwer zu fassen, so daß Abschätzungen über die Energiedichte θ_{Sk} und die Leerstellenkonzentration schwierig sind. Mit einer sehr engen Definition, die nur das Volumen mit angestoßenen Atomen umfaßt (graue Bereiche in Abb. 2.5), erhält man für Cu eine

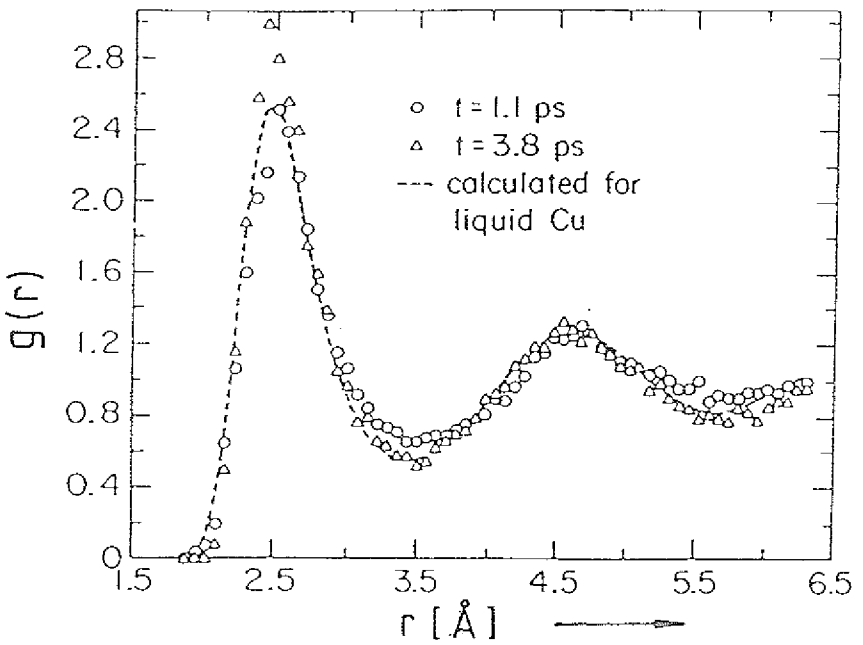


Abb. 2.6: Abstandsverteilungsfunktion g(r), berechnet mit MD-Computersimulationen für einen durch ein 5 keV PRA ausgelösten Spike in Cu, zu den Zeiten t = 1,1 psec und t = 3,8 psec (nach Diaz de la Rubia et al.). Zum Vergleich ist g(r) für eine Cu-Schmelze angegeben (nach S. Foiles).

weitgehend konstante Energiedichte der Subkaskaden von θ_{Sk} = 2 - 3 eV/Atom und eine Leerstellenkonzentration von $c_v \cong 3$ at% .
Nach ca 0,2 psec, wenn die Energiedichte in den Subkaskaden deutlich unter die Schwellenenergie (typisch einige 10 eV in Metallen) gefallen ist, beginnt die zweite Phase der Verlagerungskaskade, der sog. "Spike". Damit bezeichnet man das hochangeregte Kaskadenvolumen, in dem sich nun alle Atome innerhalb des Kaskadenvolumens in heftiger Bewegung befinden. Das binäre Stoßmodell versagt hier wegen der kollektiven Bewegung aller Atome. Stattdessen werden "Molecular Dynamics"- Simulationen (MD) zur Berechnung herangezogen. Diese Simulationen zeigen eine sehr schnelle Gleichverteilung von kinetischer und potentieller Energie, die schon nach ca. 0,25 psec erreicht ist. Ab diesem Zeitpunkt

kann man die Bewegung der Atome als Wärmebewegung auffassen und aus der kinetischen Energie der Atome eine Temperatur T_{Sp} des "Spike" definieren, die bei $(4 - 6) \times 10^3$ K liegt. Die lokale Atomanordnung innerhalb des "Spike" kann durch eine Abstandsverteilungsfunktion g(r) beschrieben werden, die die Wahrscheinlichkeit angibt, ausgehend von jedem Atom der Kaskade im Abstand r ein anderes Atom zu finden (siehe Abb. 2.6). Vergleicht man g(r) für die Stoßkaskade mit g(r) für eine Schmelze, so erkennt man eine weitgehende Übereinstimmung (Abb. 2.6). Das Gebiet des "Spike" kann also als hochangeregtes geschmolzenes Volumen inmitten einer weitgehend ungestörten kristallinen Matrix aufgefaßt werden (Abb. 2.7).

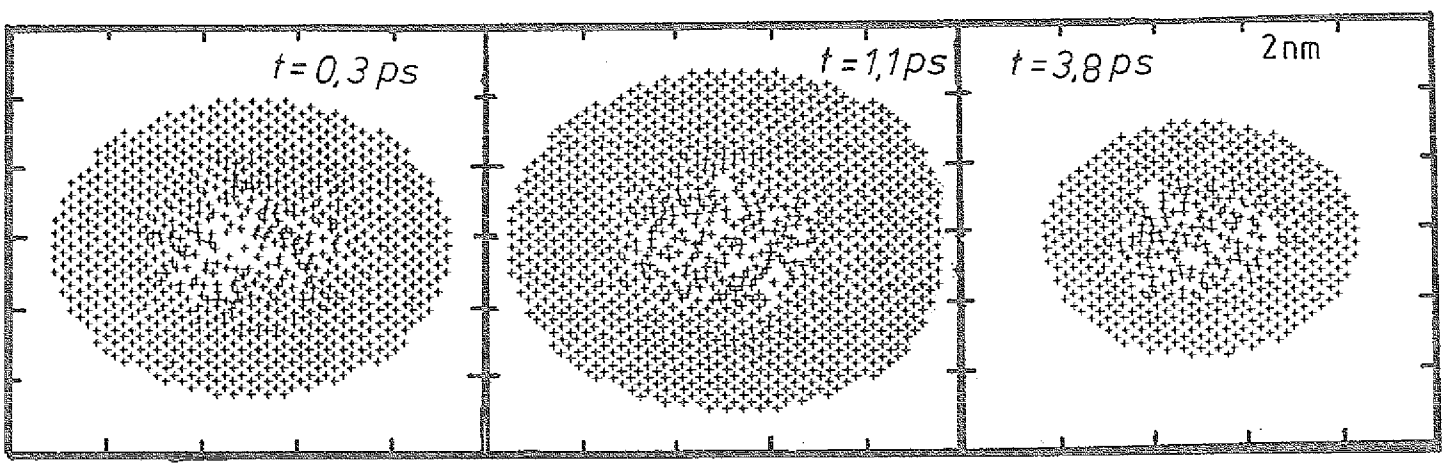


Abb. 2.7: Momentaufnahme der (100)-Projektion eines Schnittes der Dicke 2 Å durch eine 5 keV-Stoßkaskade in der Nähe des Zentrums der Stoßkaskade zu verschiedenen Zeiten. (aus MD-Computersimulationen nach Diaz de la Rubia et al.)

Das Volumen der von einem Ion erzeugten Schmelzzonen steigt linear mit der Schädigungsenergie T_{dam} an und kann aus:

$$V_{Sp} = \Omega \frac{T_{dam}}{3\, k_B\, T_{Sp}} \qquad (2.5)$$

abgeschätzt werden, wobei Ω das Atomvolumen und k_B die Boltzmannkonstante ist. Bei hohen Rückstoßenergien, die Subkaskaden erzeugen, ist die Proportionalität von V_{Sp} und T_{dam} auf die Proportionalität von n_{Sc} und T_{dam} (Gl. 2.4) zurückzuführen. Bei kleineren Rückstoßenergien, die einzelne, kompakte Kaskaden erzeugen, impliziert die Linearität von

V_{Sp} und T_{dam}, daß die Energiedichte in der Stoßkaskade unabhängig von der Rückstoßenergie T ist, ein für lineare Kaskaden typisches Ergebnis. Weiterhin zeigen die MD- Simulationen, daß die atomare Dichte in der

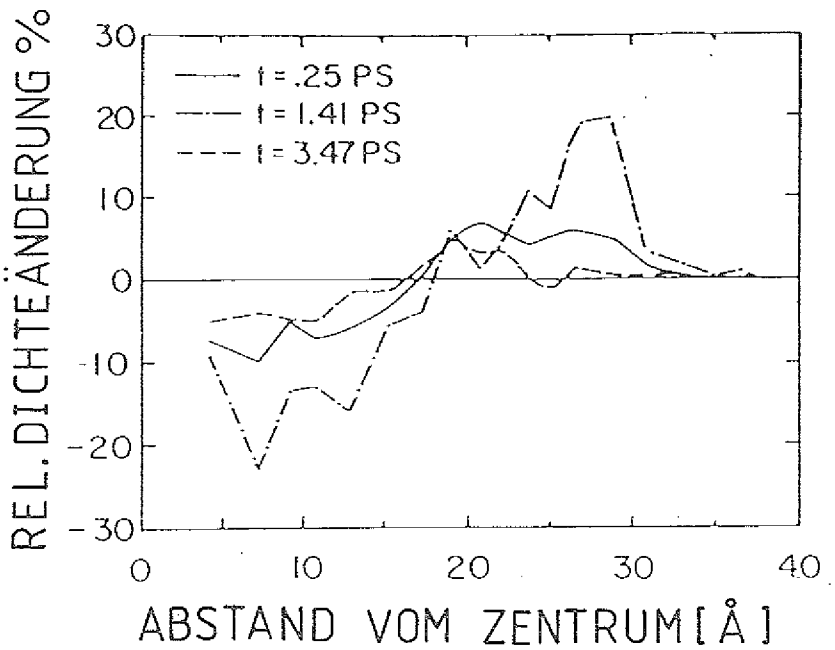


Abb. 2.8: Dichteprofil der in Abb. 2.7 dargestellten 5 keV-Kaskade in Cu (nach Diaz de la Rubia et al.).

Anfangsphase des Spike um 10% bis 15% vermindert ist (siehe Abb. 2.8). Das im Zentrum des Spike- Gebietes fehlende Material wird in einer hochkomprimierten Schockfront nach außen in einen Bereich in 2 nm bis 3 nm Abstand vom Zentrum gedrängt (Abb. 2.8) Nach ca. 0,3 psec, wenn die Schmelze wieder abzukühlen beginnt, werden aus dieser Schockfront Atome in das umliegende Gitter z.B. über Ersetzungsstoßfolgen herausgepreßt (Abb. 2.9). Wenn sie dabei einen Mindestabstand vom Spike erreichen können, bleiben sie als stabile Zwischengitteratome in der kristallinen Matrix zurück.

Die Abkühlung der Schmelzzone, die nach 0,3 psec einsetzt, geschieht durch Wärmeableitung aus der Schmelze an das umgebende Gitter, die hauptsächlich von Phononen getragen wird. Elektronische Wärmeleitung spielt nur unter besonderen Bedingungen eine größere Rolle, die mit der Größe der Schmelzzone und der freien Weglänge der Elektronen in der Schmelze zusammenhängen. In Abb. 2.10 ist für Cu der radiale Temperaturverlauf in einem 5 keV- Spike für verschiedene Zeiten aufgetragen. Man erkennt, daß die Spiketemperatur schon nach ca. 3,5 psec unter die

Schmelztemperatur abgefallen ist. Die Zeit bis zur Abkühlung unter die Schmelztemperatur ist von der Größe des Spike und der abzuführenden Energie und damit von θ_{SK} abhängig, wie Abb. 2.11 zeigt. Sie steigt zunächst mit T an, d.h. kleine Spikes kühlen schneller aus als große.

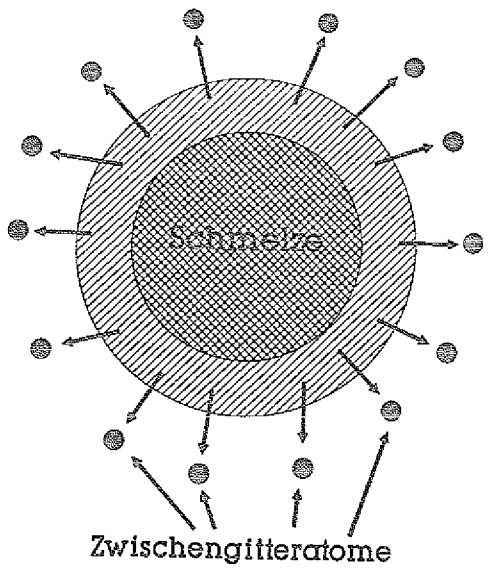


Abb. 2.9: Schematische Darstellung eines Spike.

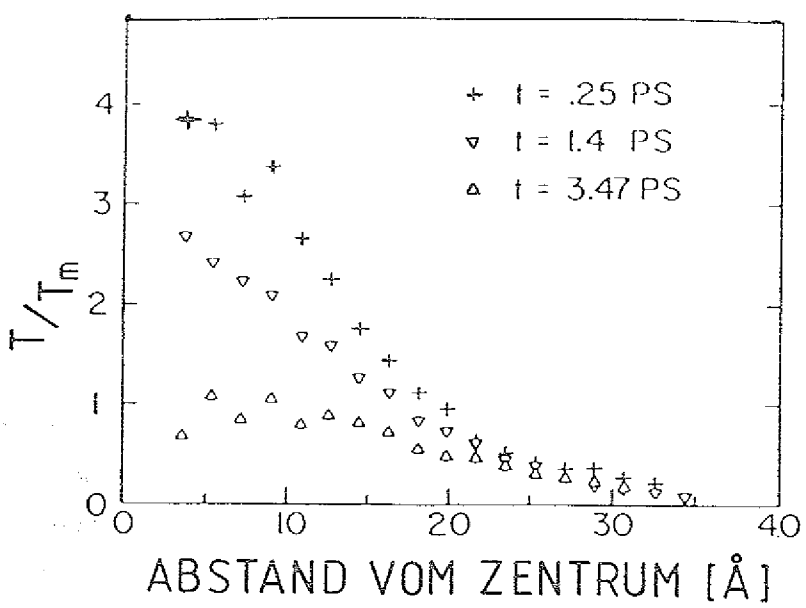


Abb. 2.10: Radialer Temperaturverlauf in der 5 keV-Kaskade in Cu aus Abb. 2.7 für drei verschiedenen Zeiten (nach Diaz de la Rubia).

Dies beruht auf dem großen Verhältnis von Oberfläche zu Volumen, das mit wachsender Spikegröße kleiner wird, weswegen der Spike länger heiß bleibt. Bei einer Rückstoßenergie um 30 keV knickt für Cu die Lebensdauer der Schmelzzone ab und bleibt trotz zunehmender Energie T nahezu konstant. Dieses Verhalten rührt daher, daß in Cu die Verlagerungskaskaden ab ca. 30 keV in Subkaskaden aufbrechen und der Zuwachs von T nur die Zahl der Subkaskaden erhöht (siehe Gl. 2.4), aber nicht mehr ihre Größe beeinflußt.

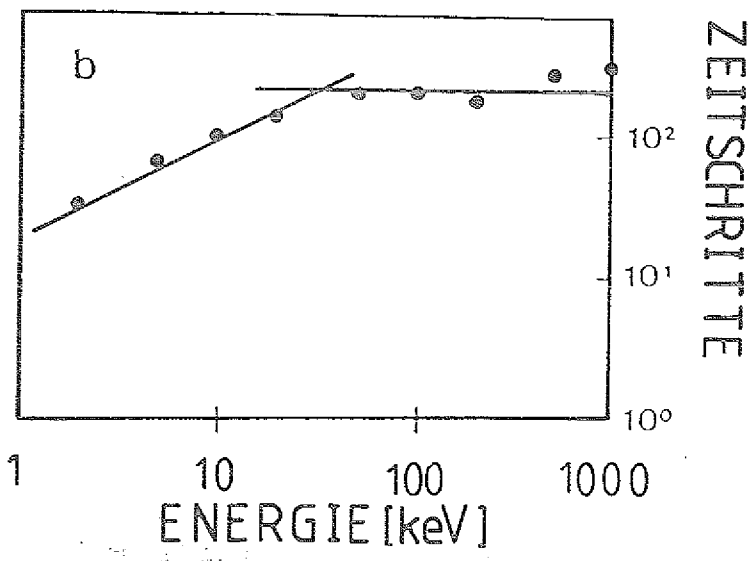


Abb. 2.11: Zeit bis zum Abkühlen des Spike unter die Schmelztemperatur als Funktion der PRA-Energie in Cu (nach MD-Computersimulationen von Victoria et al.).

Die sehr kurze Lebensdauer des Spike von nur einigen psec bedeutet sehr hohe Abkühlraten von ca. 10^{15} K/sec. Entsprechend hoch sind auch die Temperaturgradienten vom Inneren des Spike in die Matrix, die typisch 100 K/Å betragen. Von diesen extrem hohen Werten her erwartet man eine starke Unterkühlung der Schmelzzone, die auch von MD- Simulationen bestätigt wird. Ein Vergleich der Abb. 2.10 und 2.6 zeigt, daß nach 3,5 psec T_{Sp} bereits überall unter die Schmelztemperatur gefallen ist, aber die Atomanordnung im Spike noch in einem flüssigkeitsähnlichen Zustand verharrt, also eine unterkühlten Schmelze darstellt. Von diesem Zustand ausgehend kühlt der Spike dann endgültig auf die Umgebungstemperatur herunter, die nach ca. 10 psec erreicht wird. Dabei relaxiert auch die hochverdichtet Schockfront wieder zurück in das Zentrum der Schmelze und füllt das freie Volumen der Schmelze, das aus der Dichtereduktion

von 10 % - 15 % herrührt, fast vollständig wieder auf. Gleichzeitig werden die Leerstellen, die die aus der Schockfront herausgelaufenen Zwischengitteratome zurückgelassen haben, in das Zentrum des ehemaligen Spike zurückgetrieben. Sofern sie noch beweglich genug sind, können sie dabei zu kleine Hohlräumen oder Versetzungsringen agglomerieren. Das Ergebnis ist eine Anzahl von Leerstellen im Zentrum des ehemaligen Spike, die von einem Halo aus gleich vielen Zwischengitteratomen umgeben sind. Man faßt daher auch eine Leerstelle mit dem dazugehörigen Zwischengitteratom als ein sog. "Frenkelpaar" oder "Frenkeldefekt" zusammen. Die Atomanordnung beim Erstarren der Schmelze hängt stark von der Art der zu bildenden Kristallstruktur ab. Bei einfachen Metallen wie Cu oder Au beobachtet man eine schnelle epitaktische Rekristallisation.

Mit steigender Komplexität der Kristallstruktur hängt jedoch der Grad der Rekristallisation entscheidend von der Zahl der Diffusionsschritte ab, die ein Atom im Spike während der Abkühlung vollziehen kann. Aus Experimenten, bei denen die Verbreiterung einer sehr dünnen, nahezu monoatomaren Fremdatomschicht in Cu durch Ionenbeschuß bestimmt wurde, kann die mittlere Zahl von Schritten pro Atom im Spike zu ca. 4 abgeschätzt werden (Kim et al.) Für $TaSi_2$ und $MoSi_2$ wird diese Zahl jedoch wesentlich kleiner sein, da die Schmelztemperaturen der Silizide (ca. 2500 K für $TaSi_2$ und ca. 2300 K für $MoSi_2$) wesentlich höher sind als die Schmelztemperatur von Cu. Damit sind auch alle Aktivierungsenergien für Diffusion in den Siliziden höher, so daß selbst bei ähnlichem Temperatur- Zeit- Verhalten im Spike die Zahl der möglichen Diffusionsschritte abnimmt. Ferner muß in den Siliziden neben der kristallinen Ordnung auch die chemischer Ordnung in Form von verschieden besetzten Untergittern während der Abkühlphase wiederhergestellt werden. Die dazu notwendige Schrittzahl kann aber die in der Abkühlphase mögliche Schrittzahl übersteigen, so daß eine metastabile, stark ungeordnete Phase beim Abkühlen des Spikes eingefroren wird. Im Extremfall kann sogar das Volumen des ehemaligen Spikes als amorphes Gebiet in der kristallinen Matrix zurückbleiben. Solche bestrahlungsinduzierten Phasenumwandlungen, bei denen das kristalline Gitter in einen metastabilen amorphen Zustand übergeht, wurden bisher schon für eine Reihe von geordneten Legierungen beobachtet, eine Zusammenstellung findet sich bei Okamoto und Meshii. Beim Studium des bestrahlungsinduzierten Amorphisierungsverhaltens geordneter Legierungen hat sich eine Reihe von

Kriterien herausgeschält, die eine Tendenz zur Amorphisierung anzeigen können. Eines dieser Kriterien betrachtet die Komplexität der Elementarzelle, die sich unter anderem in der Zahl der Atome pro Zelle ausdrückt. Je höher diese ist, desto mehr Diffusionsschritte bedarf es zu ihrer Wiederherstellung. Ein zweites, sehr oft zutreffendes Kriterium betrachtet den Existenzbereich der geordneten Legierung im Phasendiagramm. Ist dieser sehr eng (beispielsweise für $TaSi_2$, in Abb 2.1 sogar strichförmig), bedeutet dies, daß der Energieaufwand zur Erzeugung einer Stöchiometrieabweichung wegen der damit verbundenen Fehlbesetzung von Gitterplätzen hoch ist. Dies ist auch der Grund dafür, daß die Legierung bis hin zum Schmelzpunkt chemisch geordnet bleibt und nicht schon vorher entordnet. Beim Abkühlen des Spike ist dann u.U. eine metastabile amorphe Phase energetisch günstiger als eine stark fehlgeordnete kristalline Phase und wird als solche im Spikevolumen eingefroren.

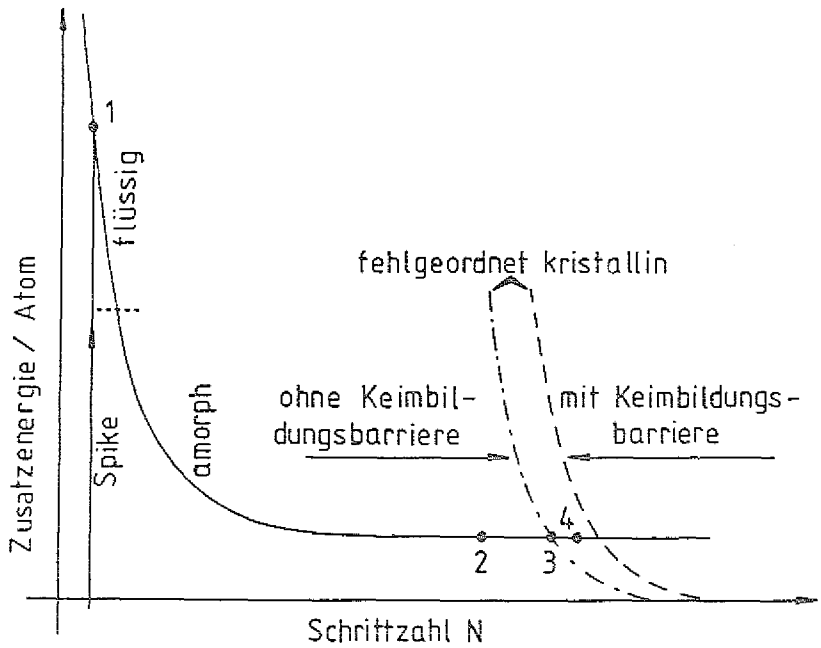


Abb. 2.12: Modellvorstellung der Rekristallisationsfähigkeit des Spikevolumens in Abhängigkeit von der Zahl der Diffusionsschritte pro Atom im Spike (schematisch).

Ein allgemeineres Bild der bestrahlungsinduzierten Amorphisierung erhält man, wenn man, wie in Abb. 2.12 dargestellt, die Zusatzenergie pro Atom im Spike als Funktion der Abkühlzeit, d.h. der Zahl der Diffusionsschritte im Spike betrachtet. Ausgehend vom Punkt 0 werden die Atome durch die Stoßkaskade auf die mit 1 markierte Stufe gehoben.

Von dort kühlt der Spike aus, und geht vom flüssigen Zustand in den Zustand der unterkühlten Flüssigkeit über, der in Abb. 2.12 als amorph gekennzeichnet ist. Im Punkt 2 sei das Spikevolumen auf tiefe Temperaturen abgekühlt. Die dabei erreichte Schrittzahl N_2 reicht jedoch nicht zur Wiederherstellung der kristallinen Phase aus. Die mit dieser Schrittzahl N_2 nur mögliche Bildung einer stark fehlgeordneten kristallinen Phase hätte eine Fehlordnungsenergie, die über der der amorphen Phase liegen würde (strichpunktierte Kurve). Die metastabile amorphe Phase als energetisch günstigere Phase wird somit eingefroren. Man nennt diesen Vorgang auch direkte Amorphisierung, da in jedem Spike direkt eine amorphe Zone zurückbleibt. Ermittelt man den amorphen Volumenbruchteil unter Bestrahlung als Funktion der Dosis (Abb. 2.13, Kurve a), dann erhält man bei direkter Amorphisierung einen zunächst linearen Anstieg. Mit zunehmender Dosis geht der lineare Anstieg dann in die Sättigung über, da das zur Amorphisierung noch zur Verfügung stehende kristalline Material immer mehr abnimmt und schließlich, in der Sättigung, ganz verschwindet.

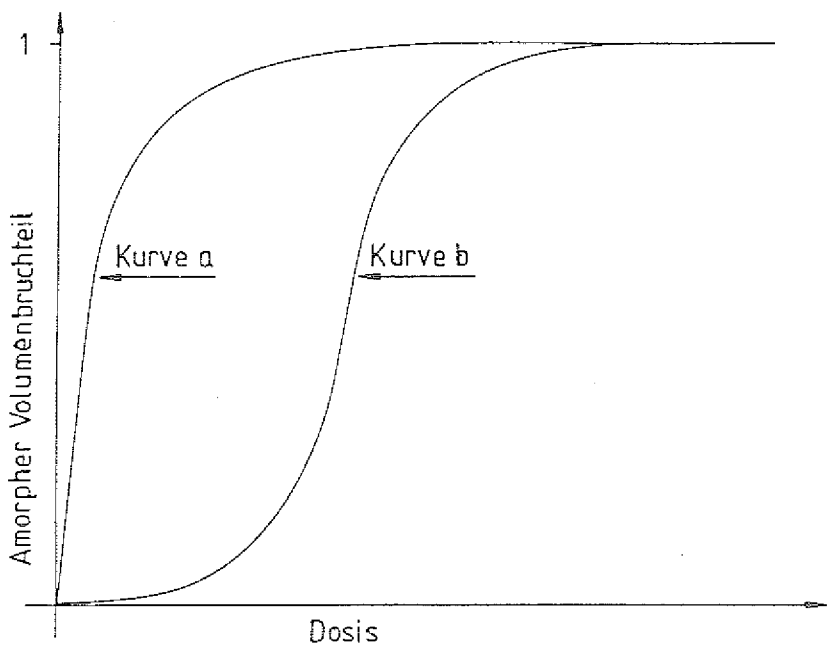


Abb. 2.13: Schematische Darstellung des Wachstums des amorphen Volumenbruchteils als Funktion der Dosis. Kurve a) entspricht der direkten Amorphisierung, Kurve b) entspricht indirekter Amorphisierung.

Ein solches für direkte Amorphisierung typisches Verhalten wurde z.B. in NiAl unter Xe^+- Ionenbeschuß mit 360 keV Energie und einer Bestrahlungstemperatur von 15 K gefunden (Abb. 2.14, Thomé). Wird die Bestrahlungstemperatur erhöht, dann steigt auch die Schrittzahl beim Abkühlen des Spike an. Erreicht sie den Wert N_3 (Punkt 3),

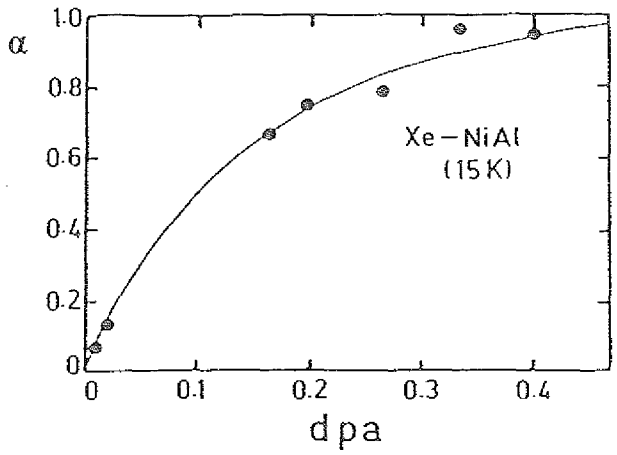


Abb. 2.14: Wachstum des amorphen Volumenbruchteils in NiAl unter Bestrahlung mit 360 keV Xe-Ionen bei 15 K (nach Thomé).

und liegt keine Keimbildungsbarriere zur Kristallisation vor, dann wird der fehlgeordnete und kristalline Zustand energetisch günstiger als der amorphe und das Spikevolumen kristallisiert wieder. Besitzt die Kristallisation jedoch eine Keimbildungsbarriere (gestrichelte Linie in Abb. 2.12), dann reicht auch die Schrittzahl N_3 nicht zur Kristallisation, so daß z.B. bei Punkt 4 in Abb. 2.12 doch noch der amorphe Zustand eingefroren bleibt, obschon eigentlich energetisch ungünstiger. Solche Keimbildungbarrieren können auch durch die Bestrahlung selbst aufgebaut werden. Sie äußern sich dann in einem S- förmigen Anwachsen des amorphen Volumenbruchteils als Funktion der Bestrahlungsdosis (Abb. 2.13, Kurve b). Bei kleinen Dosen ist das Gebiet des Spike noch in der Lage ohne Keimbildungsbarriere zu rekristallisieren, so daß nur selten amorphe Gebiete zurückbleiben. Mit zunehmender Bestrahlung wird die Rekristallisation im Spike durch die steigende Defektdichte (Frenkeldefekte und chemische Unordnung) in der umgebenden Matrix immer mehr behindert. Es entsteht so eine Keimbildungsbarriere für die Rekristallisation. In Abb. 2.12 heißt dies, daß sich die Kristalli-

sierungskurve mit zunehmender Dosis von der strichgepunkteten Linie hin zur gestrichelten Linie bewegt. Überfährt sie dabei den Punkt 4, dann wird die amorphe Phase eingefroren, da die Schrittzahl im Spike nicht mehr ausreicht, die vorhandene Keimbildungsbarriere zu überwinden. Dementsprechend steigt der amorphe Volumenbruchteil jetzt stärker an, um dann ebenfalls, wenn kein kristallines Material mehr vorhanden ist, in die Sättigung einzuschwenken. Ein solches Verhalten zeigt z.B. Ni_3B unter Deuteriumbeschuß von 15 keV Energie bei einer Bestrahlungstemperatur von 15 K (Abb. 2.15, Thomé).

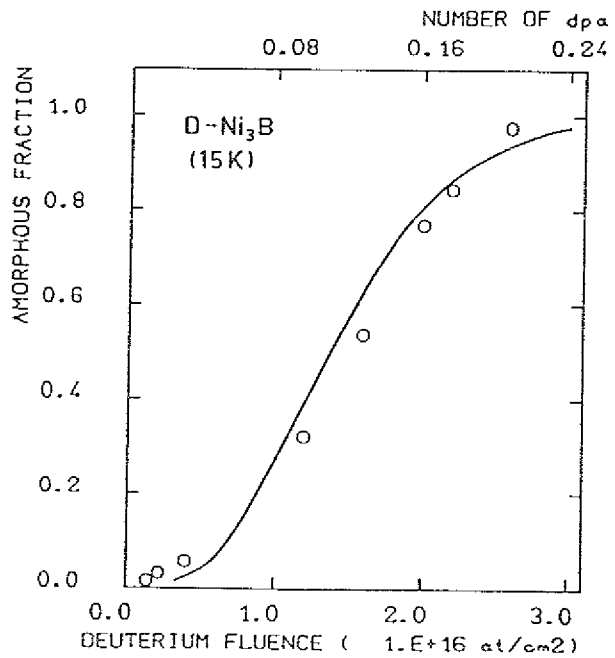


Abb. 2.15: Wachstum des amorphen Volumenbruchteils in Ni_3B unter Bestrahlung mit 15 keV Deuterium (nach Thomé).

3) Experimentelles

3.1 Probenpräparation und Charakterisierung

Als Substratmaterial der Silizidfilme aus $TaSi_2$ und $MoSi_2$ wurden einkristalline Siliziumwafer von 7" Durchmesser in einer <100> Orientierung verwendet. Darauf wurden zur Molybdänsilizidherstellung Mischfilme aus Molybdän und Silizium durch Kathodenzerstäubung aus einem Target der Stöchiometrie $MoSi_{2.2}$ bzw. $MoSi_{2.5}$ auf die Siliziumwafer bis zu einer Schichtdicke vom 340 nm abgeschieden. Zur Herstellung von Tantalsilizid wurden Vielschichtpakete von abwechselnd 3 nm Tantal und 7 nm Silizium bis zu einer Gesamtdicke von 235 nm durch Kathodenzerstäubung aus Tantal- und Siliziumtargets auf demselben Wafertyp deponiert. Das gesamte Probenmaterial wurde von den Labors der Siemens AG in München-Perlach und in Villach/Österreich hergestellt und für diese Arbeit freundlicherweise zur Verfügung gestellt.

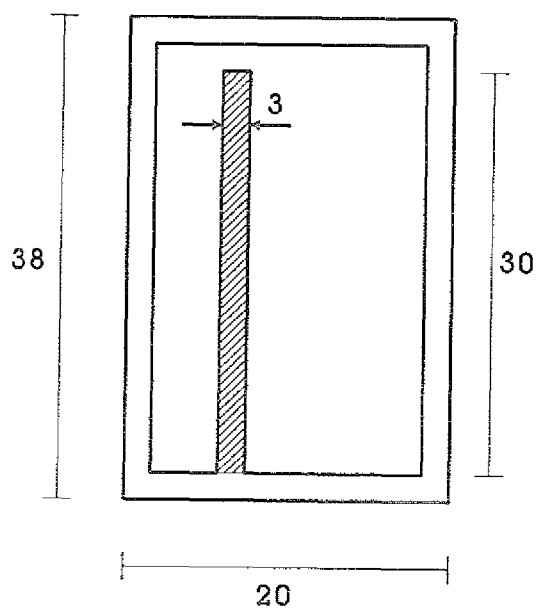


Abb. 3.1: Schemazeichnung der Spannungsprobe. Die zur Spannungmessung dienende Zunge ist schraffiert gekennzeichnet. Alle Maße sind in mm angegeben.

Aus den beschichteten Wafern im "as-deposited" Zustand wurden die Spannungs- und die Widerstandsprobe herausgetrennt. Die Spannungsprobe (Abb 3.1) besteht aus einem rechteckigen Tragrahmen der Abmessungen 38

x 20 mm^2 und 3 mm Breite, in den seitlich versetzt eine Zunge von 28 x 3 mm^2 hineinragt. Diese Probenform konnte mit einer Ultraschallschneidemaschine aus den Wafern herausgetrennt werden. Im nächsten Schritt wurde die Zunge der Spannungsprobe chemisch von den Waferdicken, die zwischen 600 μm und 700 μm lagen, auf ca 350 μm bis 400 μm (gemessen mit einer Mikrometeruhr) abgedünnt, um die durch die Spannung induzierte Krümmung des Film- Substratverbundes nach der Festkörperreaktion zu verstärken. Zum Abdünnen wurde eine Mischung aus Essigsäure, Salpetersäure und Flußsäure im Verhältnis 56:22:22 verwendet. Vor der Ätzung wurden die Proben beidseitig mit einem säureresistenten Spezialklebeband ummantelt, so daß nur die unbeschichtete Seite der Zungen angegriffen wurde. Die Abtragrate betrug im Mittel 20 nm pro min. Die aus einem rechteckigen Streifen der Maße 38 x 3 mm^2 bestehenden Widerstandsproben wurden auf den Wafern mit Diamantstiften angeritzt und herausgebrochen. Nach Durchlauf der obigen Arbeitsschritte wurden die fertigen Proben von sämtlichen Spuren der vorangegangene Prozesse befreit, indem sie nacheinander jeweils 5 min in kochendem Aceton, Benzin, Isopropanol und dest. Wasser gewaschen wurden.
Die abschließende Silizidformierung der bis dato unreagierten Filme wurde in einem Rohrofen unter Hochvakuum $< 10^{-7}$ Torr bei Temperaturen zwischen 1170 K und 1200 K und einstündiger Dauer durchgeführt.
Die fertig präparierten Proben wurden dann im Lauf der weiteren Untersuchungen in ihren Eigenschaften charakterisiert. Die $TaSi_2$- Filme besaßen ausnahmslos die stabile hexagonale C 40- Phase, die in den JCPDS-Tabellen unter der Nummer 38-483 geführt wird. Die Spannungen in den Filmen, aus der Krümmung des Film- Substratverbundes bestimmt (siehe auch Kap 3.2), lagen zwischen 0,8 und 1,2 GPa. Die Streuung der Spannungswerte geht auf Exemplarstreuung zurück, da die Meßfehler der Spannungmessungen unter 10 % lagen (siehe auch Anhang I, Liste 1 und 2). Die Gründe der Exemplarstreuung sind nicht genau bekannt, möglicherweise sind sie auf eine Variation der Filmdicke zurückzuführen. Da diese nur an einigen ausgewählten Proben durch RBS bestimmt wurde, kann jedoch darüber keine Aussage gemacht werden. Zur Kontrolle der Krümmungsmessungen wurden die Spannungen an ausgewählten Proben außerdem noch röntgenographisch aus den Gitterdehnungen gemessen (siehe Kap. 3.4.2). Sie lagen im Mittel bei ca. 2,1 GPa (siehe Anhang

I, Liste 1). Die Abweichung zu den aus den Krümmungen bestimmten Werten sind auf eine (100) Textur der $TaSi_2$- Filme zurückzuführen, die eine Anwendung der röntgenographischen Spannungsbestimmung problematisch macht. Da die aus den Krümmungen bestimmten Spannungswerte jedoch mit den aus den Ausdehnungen von Film und Substrat zu erwartenden Spannungen übereinstimmen, bestand kein Anlaß an der Zuverlässigkeit der Spannungsbestimmung aus der Krümmung des Film- Substratverbundes zu zweifeln. Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen der $TaSi_2$-Filme zeigen eine polykristalline Struktur mit Korngrößen zwischen 50 und 150 nm Durchmesser (Abb 3.2).

Abb. 3.2: Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahme eines $TaSi_2$-Filmes in der Filmebene. Die lateralen Durchmesser der Körner liegen zwischen 50 nm und 100 nm.

Diese Größe entspricht in etwa auch der Literatur, die für Reaktiontemperaturen bis 1190 K mittlere Korngrößen von 78 nm angibt (Magee et al.). Die Körner enthalten Stapelfehler, erkennbar an dem Streifenkon-

trast innerhalb eines Korns. Der spezifische Widerstand der Filme liegt mit 50 $\mu\Omega$ cm bis 70 $\mu\Omega$ cm innerhalb der Literaturwerte für $TaSi_2$ (Einspruch et al.) und zeigt damit die Durchreaktion der Filme an. Die Filmdicke der $TaSi_2$- Filme wurde durch Rutherford- Rückstreuung bestimmt und betrug für alle Proben ca. 2000 Å ± 10 %.
Die $MoSi_2$- Filme, die identisch mit den $TaSi_2$- Filmen präpariert wurden, zeigen ausnahmslos die tetragonale Hochtemperaturphase, die in den JCPDS- Tabellen unter der Nummer 6-681 geführt wird. Die aus den Krümmungsmessungen ermittelten Spannungen (siehe auch Kap 3.2) liegen zwischen 1,5 und 2 GPa. Dies stimmt mit den röntgenographischen Spannungmessungen (Kap. 3.4.2), die Spannungen um 1,5 GPa ergaben, gut überein. Auch hier sind die Spannungsschwankungen auf Exemplarstreuung zurückzuführen, wobei deren Gründe nicht bekannt sind. Möglicherweise varriiert auch hier die Filmdicke, die ebenfalls nur bei einigen Proben mit Hilfe der Rutherford-Rückstreuung zu 2800 Å ± 10% bestimmt wurde. Widerstandsmessungen an den $MoSi_2$- Filmen konnten nicht durchgeführt werden, da die Substrate, auf deren Wahl kein Einfluß bestand, mit einem spezifischen Widerstand von 10 mΩ cm die Filme kurzschlossen. Genauere Informationen über die genannten Eigenschaften gibt die im Anhang I aufgeführte Probenliste sämtlicher hier untersuchten Proben.

3.2 Spannungs- und Widerstandsmessung

Die Spannung im Film wurde hauptsächlich aus der Krümmung des Film-Substratverbundes ermittelt. (Die röntgenographische Methode wird in Kap. 3.4.2 dargestellt.) Die Krümmung wird durch das Bestreben des Silizidfilms, sich beim Abkühlen von der Reaktionstemperatur auf Raumtemperatur zusammenzuziehen, erzeugt. Da der Silizidfilm wegen seiner festen Haftung auf dem Substrat nicht zusammenrutschen kann, übt er ein Biegemoment auf das Substrat aus und krümmt das Substrat solange, bis dessen Rückstellmoment mit dem Filmbiegemoment im Gleichgewicht steht. Man kann durch Betrachtung dieser Momentenbilanz zeigen,daß die Spannung σ_f im Film gegeben ist durch:

$$\sigma_f = E_s^* \frac{t_s^2}{6\,R\,t_f} \tag{3.1}$$

wobei E_s^* der biaxiale Elastizitätsmodul des Substrates, t_s die Substratdicke, t_f die Filmdicke und R der Krümmungsradius des Film- Substratverbundes ist. Den Krümmungsradius erhält man aus der Formel 3.2 mit der gekrümmten Probe als Kreissegment der Sehne a und der Höhe h und $\frac{a}{h} \ll 1$:

$$R \simeq \frac{a^2}{8\,h} \tag{3.2}$$

Die Krümmung wurde durch mechanische Abtastung mit dem Oberflächenabtastgerät DEKTAK II ermittelt. Dazu wurde die Spannungsprobe (Abb 3.1) verkippungsfrei auf einen Motorschlitten gelegt, der dieselbe unter einer feststehenden Nadel wegbewegt, und gleichzeitig die ortsabhängige Höhe der Nadel in einem Wegaufnehmer gemessen (Abb 3.3a). Aus dem Meßschrieb (Abb 3.3b) konnten direkt die Sehne a und die Höhe h entnommen und daraus die absoluten Spannungen vor und nach der Bestrahlung berechnet werden. Dazu wurde die Zunge vor der Bestrahlung auf ihrer ganzen Länge abgefahren, und nach der Bestrahlung nur das bestrahlte Teilstück vermessen.

Zur "in situ" Bestimmung der Spannungsänderung unter Bestrahlung wurde ein andere Methode verwendet. Ihr liegt die Überlegung zugrunde, daß bei einem einseitig fest einspannten schmalen, langen Probenstreifen eine Krümmungsänderung sich als Bewegung des freien Endes bemerkbar macht. Mit einer zweiten, fest fixierten Gegenelektrode über dem freien Ende des Streifens kann man einen kleinen Plattenkondensator bilden, dessen Platten aus der Gegenelektrode und dem im Abstand d darunter liegenden Streifenende bestehen (Abb 3.4a). Die Gegenelektrode bestand aus einer auf eine Quarzplatte aufgedruckten quadratischen Platinschicht der Fläche A = 3 x 3 mm^2. Um die Platinelektrode herum war in einem Abstand von 0,2 mm eine weitere Platinschicht aufgedruckt, die auf Masse gelegt wurde und als Schutzring diente. Die Bewegungen des

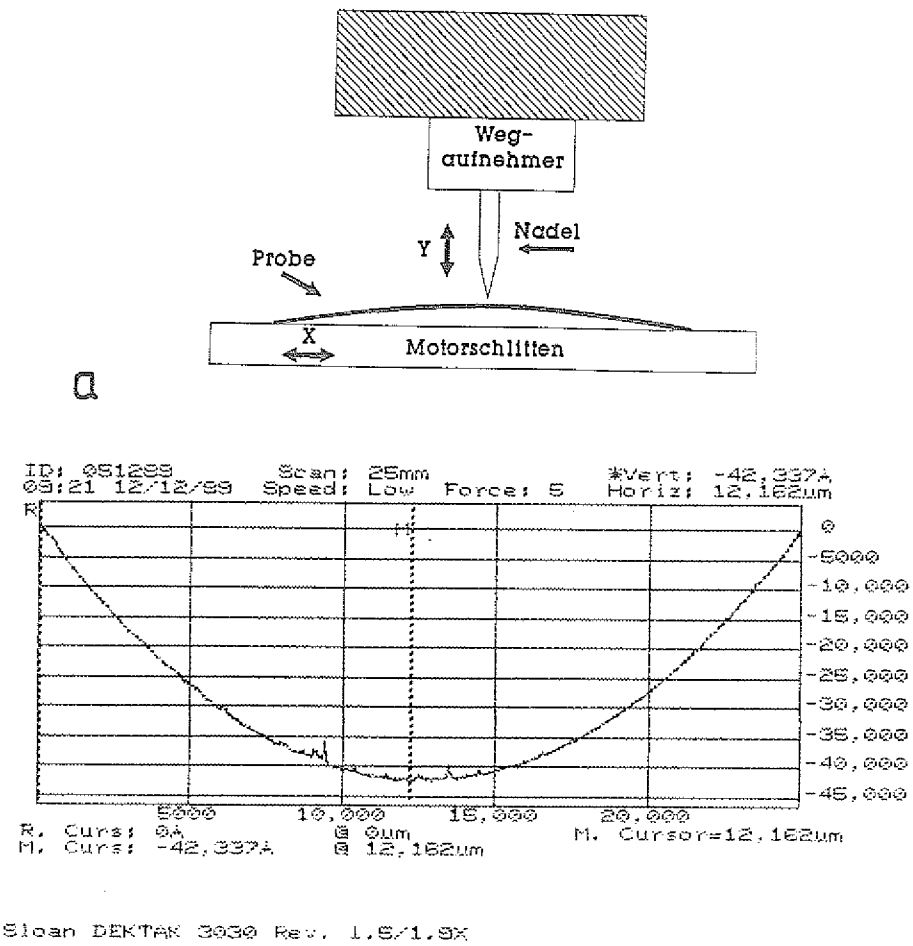


Abb. 3.3: a) Schematische Darstellung der Krümmungsmessung.
b) Original Meßschrieb des Abtastgerätes DEKTAK II.

freien Endes konnten dann als Abstandsänderungen der Kondensatorplatten kapazitiv gemessen werden. Aus der Kapazität des Plattenkondensators:

$$C = \varepsilon_0 \frac{A}{d} \tag{3.3}$$

folgt für kleine Kapazitätsänderungen:

$$\Delta d \approx \varepsilon_0 \frac{A}{C_0^2} \Delta C \tag{3.4}$$

also die Proportionalität von Abstandsänderung zu Kapazitätsänderung.

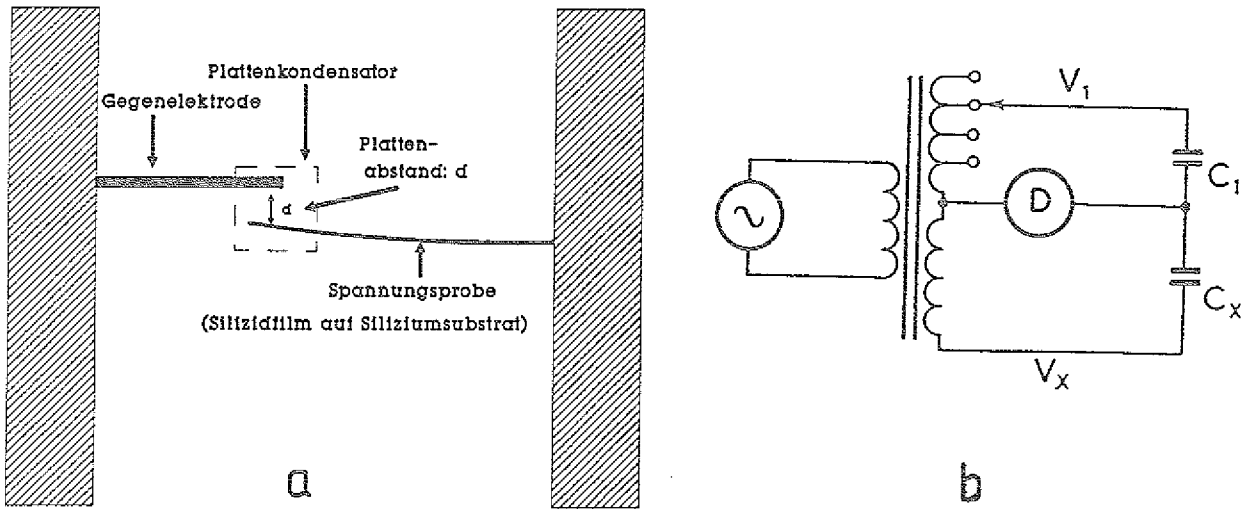


Abb. 3.4: a) Schemazeichnung der kapazitiven Spannungmessung.
b) Ersatzschaltbild der Kapazitätsmessung nach Thompson (Spulenabgriff-Methode). Der Nulldetektor D zeigt den Abgleich zwischen der Standardkapazität C_1 und der zu messenden Kapazität C_x an.

Wie man leicht sieht, ist die Abstandsänderung Δd des freien Endes der Zunge proportional der Spannungsänderung im Film- Substratverbund, also

$$\Delta C \propto \Delta d \propto \Delta\sigma_f \tag{3.5}$$

Aufgrund dieser Proportionalität konnten die gemessenen Kapazitätsänderungen dann in Spannungsänderungen umgerechnet werden, wobei der Eichfaktor α aus der Spannungs- und der Kapazitätsdifferenz vor und nach der Bestrahlung:

$$\alpha = \frac{\sigma_a - \sigma_e}{C_a - C_e} \tag{3.6}$$

bestimmt wurde. Die Kapazität des Kondensators betrug im Mittel 0,82 pF. Bei einer Kondensatorfläche von 9 mm^2 und einer kapazitiven Auflösung von schlechtestenfalls 0,001 pF konnten damit Wegänderungen von $1{,}2 \times 10^{-7}$m noch aufgelöst werden, was einer Spannungsänderung von 0,01 GPa entspricht.

Zur Kapazitätsmessung wurde eine Drei-Terminal-Brückenschaltung nach

Thompson verwendet. Diese Schaltung trennt die zu messende Kapazität von allen Streukapazitäten gegen Masse. Sie gestattet damit die störungsfreie Messung sehr kleiner Kapazitäten, wenn der entsprechende Kondensator und alle Zuleitungen lückenlos gegen Masse abgeschirmt sind. Die Messung der unbekannten Kapazität erfolgte durch Abgleich mit einer hochkonstanten Standardkapazität in einem L-C- Schaltkreis (Abb 3.4b) durch Abgriff verschiedener Induktivitätsverhältnisse ("variable-ratio"- Methode, Thompson).

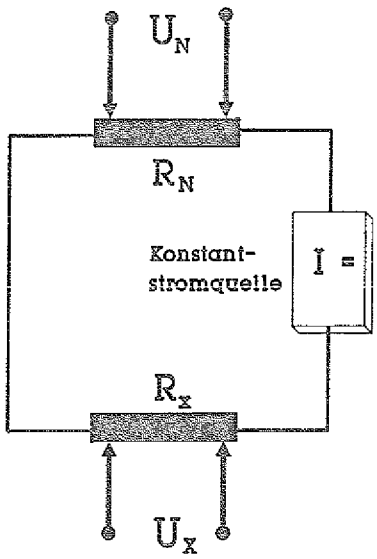


Abb. 3.5: Ersatzschaltbild der in-situ-Messung des Widerstandes der Silizidfilme unter Bestrahlung. R_x ist der Filmwiderstand, R_N ist der Normalwiderstand. U_x und U_N sind die an den entsprechenden Widerständen abfallenden Spannungen.

Zur Messung der elektrischen Widerstandsänderung der Silizidfilme unter Bestrahlung wurde die Vierpunkt- Methode verwendet (Abb 3.5). Dazu wurde der Widerstandsprobe R_x über zwei Klemmen ein konstanter Strom von 1 mA zugeführt und mit zwei Spitzenkontakten, die federnd auf die Probe gedrückt wurden, der Spannungsabfall U_x über der Probe gemessen. Dieser wurde mit dem Spannungsabfall U_n über einen im selben Stromkreis liegenden Normalwiderstand R_n verglichen. Zur Elimination von Thermospannungen wurde danach der Strom umgepolt und derselbe Messvorgang wiederholt (U_x', U_n'). Dann gilt:

$$R_x = R_n \frac{U_n - U_n'}{U_x - U_x'} \qquad (3.7)$$

Die Messung der Widerstandserholung als Funktion der Temperatur (siehe dazu Kap. 4) wurden an einer van-der-Pauw- Meßbrücke durchgeführt.

3.3 Ionenbestrahlung

3.3.1 Bestrahlungsparameter

Die Wahl der Ionenart zur Bestrahlung unterlag folgenden Kriterien:

1) Um eine möglichst hohe Strahlenschädigung pro einfallendem Teilchen zu erhalten, müssen schwere Ionen verwendet werden, da das Ausmaß des Strahlenschadens mit der Masse der Ionen zunimmt.

2) Die Ionen müssen löslich im Target sein, um Ausscheidungen zu vermeiden.

Der an sich wünschenswerte Beschuß der Silizidfilme mit Siliziumionen scheiterte an dem Problem, Silizium von den ebenfalls vorhandenen N_2-Ionen mit demselben $\frac{e}{m}$ - Verhältnis im Beschleuniger zu trennen. Die Erzeugung eines Tantalionenstromes in der verwendeten Glühemissionsquelle scheiterte an der hohen Schmelztemperatur von elementarem Tantal. Die Darstellung aus Tantalchloriden war wegen der damit verbundenen Chlorkontamination der Quelle untersagt. Die einzige Alternative, die beide Bedingungen erfüllt, ist Germanium. Es hat eine Massenzahl von 74, ist also relativ schwer, und ist zudem im Silizid löslich.

Der verwendete Ionenimplanter der Firma `HIGH VOLTAGE` lieferte eine maximale Beschleunigungsspannung von 500 kV. Der Ionenstrom wurde in einer Glühemissionsquelle erzeugt und in einem nachgeschalteten Quadrupol- Massenseparator gefiltert. In der anschließenden Beschleunigungsstrecke wurden die einfach geladenen Ge^+- Ionen auf die Endenergie beschleunigt. Die mittlere Reichweite des Ge^+ in den Silizidfilmen sollte die Hälfte der Filmdicke erreichen, um die Strahlenschädigung weitgehend auf den Film zu begrenzen. Die dieser Vorgabe entsprechende Energie wurde mit Hilfe des Monte-Carlo- Programmes TRIM (Biersack et

al.) zu 400 keV errechnet. Daraus ergab sich eine mittlere Reichweite der Germaniumionen in $TaSi_2$ von 1000 Å bei einer Filmdicke von 2000 Å und in $MoSi_2$ von 1200 Å bei einer Filmdicke von 2800 Å. Das Maximum der Defektdichte lag in $TaSi_2$ ungefähr bei 700 Å und in $MoSi_2$ bei ca. 900 Å (Abb. 3.6a,b).

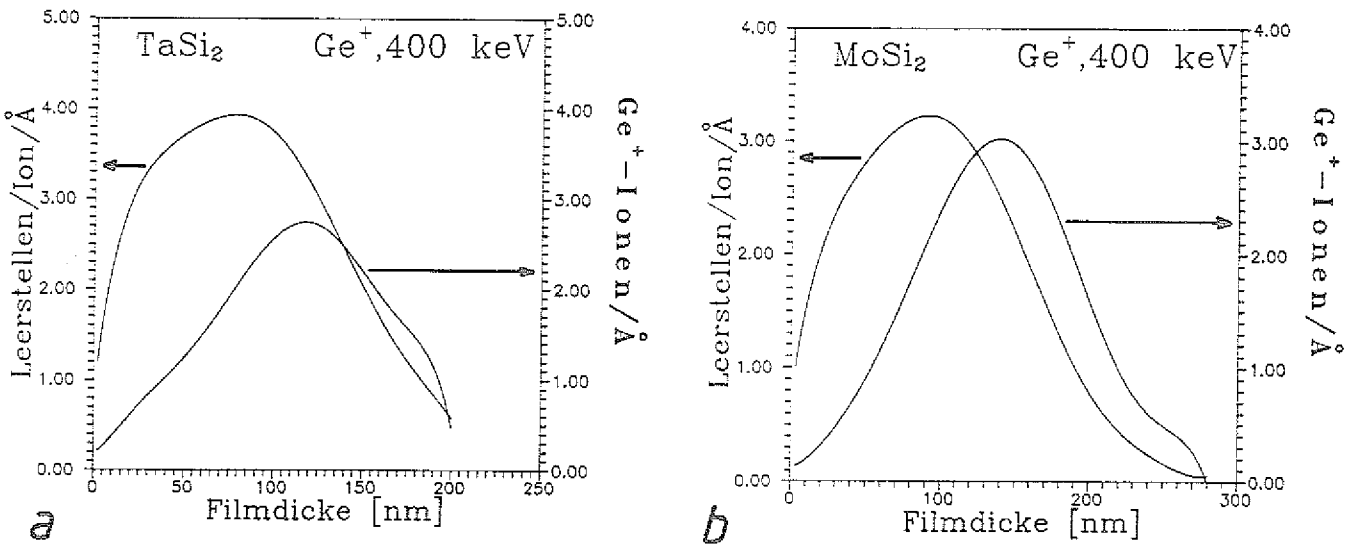


Abb. 3.6: a) Leerstellen- und Reichweitenverteilung in $TaSi_2$ durch 400 keV Ge-Ionenbeschuß nach TRIM. Die linke Ordinate gibt die Zahl der pro Ion in einem Dickenintervall von 20 Å erzeugten Leerstellen an. In der Reichweitenverteilung (rechte Skala) ist die Zahl der in dem gleichen Dickenintervall zur Ruhe gekommenen Ge-Atome angegeben.
b) Leerstellen- und Reichweitenverteilung in $MoSi_2$ durch 400 keV Ge-Ionenbeschuß nach TRIM. Für die Ordinaten gilt das unter a) Gesagte, lediglich das Dickenintervall ist hier auf 28 Å erhöht.

3.3.2 Dosismessung

Zur Bestimmung der Ionendosis wurden die Spannungs- und die Widerstandsprobe geerdet und die abfließenden Ströme von zwei Meßgeräten, die vom Berliner Hahn-Meitner- Institut speziell für diesen Zweck kon-

struiert wurde, gemessen. Ein 1 MΩ Eingangswiderstand diente dabei zur Unterdrückung von thermischen Störspannungen in den Stromableitungen. Die Strommeßgeräte lieferten eine dem Ionenstrom I proportionale Ausgangsspannung, die von einem Digitalmultimeter (siehe Kap. 3.3.3) gemessen wurde und aus der gemäß:

$$\Phi t = \sum_{i=1}^{N} \frac{I_i \quad \Delta t_i}{e \quad K \, A_p} \tag{3.8}$$

die nach N Dosisinkrementen auf der Probe aufgetroffene Ionendosis Φt (= Ionen cm^{-2}) berechnet wurde. Dabei ist I_i der gemessene Ionenstrom, Δt_i das Zeitintervall zwischen zwei Messungen, A_p die bestrahlte Probenfläche, e die Elementarladung und K ein Korrekturfaktor, der noch beschrieben wird.

Um die Wirkung des Strahlenschadens auf die mechanischen Spannungen und elektrischen Widerstände der Silizidfilme zu beurteilen, wurde als Dosiseinheit dpa (displacements per atom) gewählt. Die "dpa" geben an, wie oft im Mittel ein Gitteratom durch Stoß mit einem anderen Atom verlagert wird. Die Umrechnung der Ionendosis in dpa wurde mit Hilfe der Monte-Carlo- Simulation TRIM durchgeführt. Dabei wurde die Zahl N_V sämtlicher Verlagerungen berechnet, die ein 400 keV Ge- Atom im Silizidfilm auslöst.

Die Schwellenenergie zur Erzeugung einer Verlagerung wurde in Ermangelung besserer Literaturwerte für Tantal, Molybdän und Silizium zu 25 eV gewählt. Damit kann man die zur Dosis Φt gehörende Dosis in dpa gemäß:

$$\text{dpa} = \frac{\Phi t \; N_V}{n_o \; t_f} \tag{3.9}$$

ausgedrückt werden. Die Zahl n_o ist die Zahl der Wirtsgitteratome pro cm^3:

$$n_o = \frac{3 \; N_A \; \rho}{(M_M + 2 \; M_{Si})} \tag{3.10}$$

mit der Avogadrozahl N_A, der Siliziddichte ρ, und den Atommassen M der Metalle Tantal und Molybdän sowie der Atommasse von Silizium.

Der Korrekturfaktor K in Gl. 3.8 diente zur Korrektur des gemessenen Ionenstromes auf von den Proben emittierte Sekundärelektronen und rück-

gestreute Germaniumionen hin. Dazu wurden mehrere Proben mit Germaniumionen bei gleichzeitiger Messung des Strahlstromes bestrahlt und anschließend der Germaniumgehalt in den Proben durch Rutherford- Rückstreuung ermittelt. Daraus ergab sich der Korrekturfaktor K zu 2,1 mit einem Fehler von ± 10%, der auch den Fehler in der Dosismessung bestimmt.

3.3.3 Probenhalter und Messplatz

Die Konstruktion von Probenhalter und Meßplatz basiert auf der folgenden Konzeption:

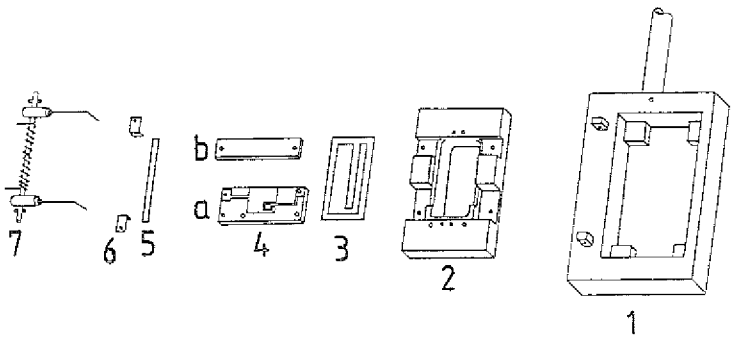
1) Die Änderungen der mechanischen Spannungen und des elektrischen Widerstandes der Silizidfilme unter Ge^+- Ionen-Bestrahlung sollen in situ während der Bestrahlung als Funktion der Dosis gemessen werden.

2) Spannung und Widerstand sollen gleichzeitig unter denselben Bestrahlungsbedingungen gemessen werden.

3) Um Bestrahlungen bei höheren Temperaturen zu ermöglichen, muß eine Probenheizung vorhanden sein.

4) Das gesamte Experiment mit Dosis-, Spannungs,- Widerstands,- und Temperaturmessung soll rechnergesteuert ablaufen.

Realisiert wurden diese Anforderungen mit Hilfe der nachstehend beschriebenen Bestrahlungsapparatur und eines rechnergesteuerten vollautomatischen Meßsystems. Die Bestrahlungsapparatur bestand (siehe auch Abb. 3.7), aus dem Vakuumflansch, der das gesamte System zusammen mit den Leitungsdurchführungen trägt, der Trägerplatte für Rohrofen und Probenträger, sowie dem Rohrofen und dem Probenhalter. Der Probenhalter (Abb. 3.8) enthielt die Einrichtungen für Spannungs- und Widerstandsmessung. Er bestand aus einem Tragrahmen aus Stahl (1) und einem Innenteil aus isolierender und hitzebeständiger Macorkeramik (2). Die Spannungsprobe (3) wurde, wie in Abb. 3.8 dargestellt, an dem der Zunge gegenüberliegenden Teil des Probenrahmens mit Hilfe der Quarzplatte (4a) durch zwei seitliche Schrauben auf dem Macorteil (2) festgeklemmt. Das freie Ende der Zunge ergab dann, mit dem Silizidfilm nach oben, zusammen mit den unten auf der Quarzplatte (4a) aufgedruckten Elektroden den Kondensator. Bis auf die Einspannungsstelle unter der



a

Abb. 3.8: a) Explosionszeichnung des Probenhalters

Es bedeuten:

1) Tragrahmen aus VA-Stahl

2) Innenteil aus Macor-Keramik (Macorteil)

3) Spannungsprobe

4a) Quarzglasplatte mit Gegenelektrode

4b) Quarzglassteg

5) Widerstandsprobe

6) Klemmhaken zur Fixierung der Widerstandsprobe auf der Quarzglasplatte 4a) und dem Steg 4b). Dient gleichzeitig zur Meßstomzuleitung.

7) Spitzenkontakte mit Spannvorrichtung zur Abnahme des Spannungsabfalls an der Widerstandsprobe. Die Achse der Spannvorrichtung war in den beiden Lagerböcken links am Tragrahmen 1) gelagert.

platte lag die Probe nirgendwo auf, so daß insbesondere das feste Ende der Zunge am Rahmen nicht mechanisch belastet wurde. Dadurch konnten Fehler in der Auslenkung, die durch eine Verkippung der Einspannung erzeugt werden könnten, vermieden werden. Die Quarzplatte enthielt an einer Seite eine Bohrung, durch die die Spannungsprobe über einem Kupferstift elektrisch kontaktiert wurde. Die auf der Quarzplatte aufgedruckte Gegenelektrode wurde über ebenfalls aufgedruckte Zuleitungen mit Kontaktschrauben angeschlossen. In der schmaleren Einsparung im Macorteil (2) wurde der Quarzglassteg (4b) fixiert. Er diente zusammen mit der Rückseite der Quarzglasplatte (4a) als Auflage für die Widerstandsprobe (5). Diese wurde durch zwei Klammern (6) fixiert, die auch

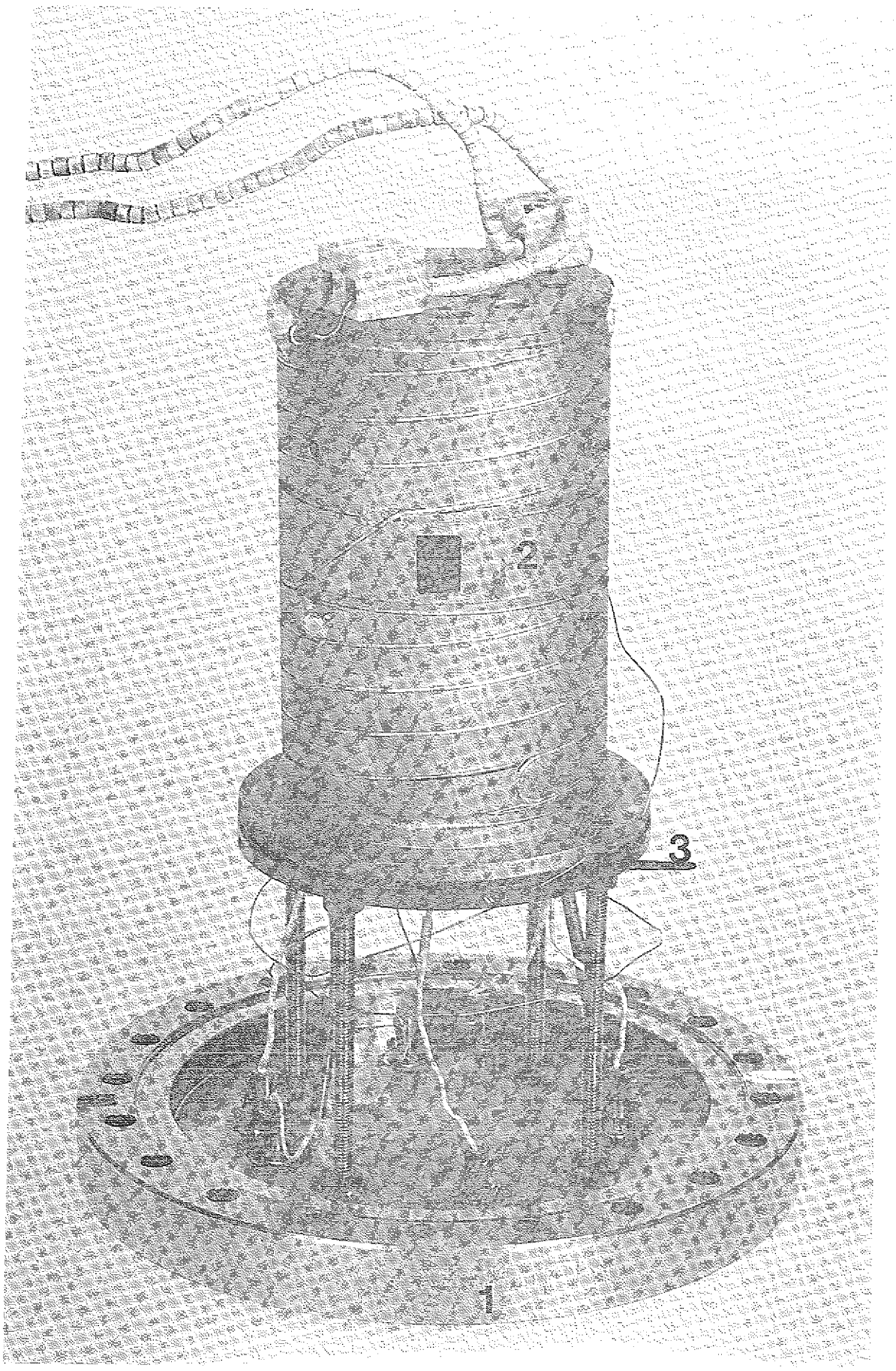


Abb. 3.7: Photographie des Experimentes mit 1) Trägerflansch, 2) Rohrofen und 3) Probenträger.

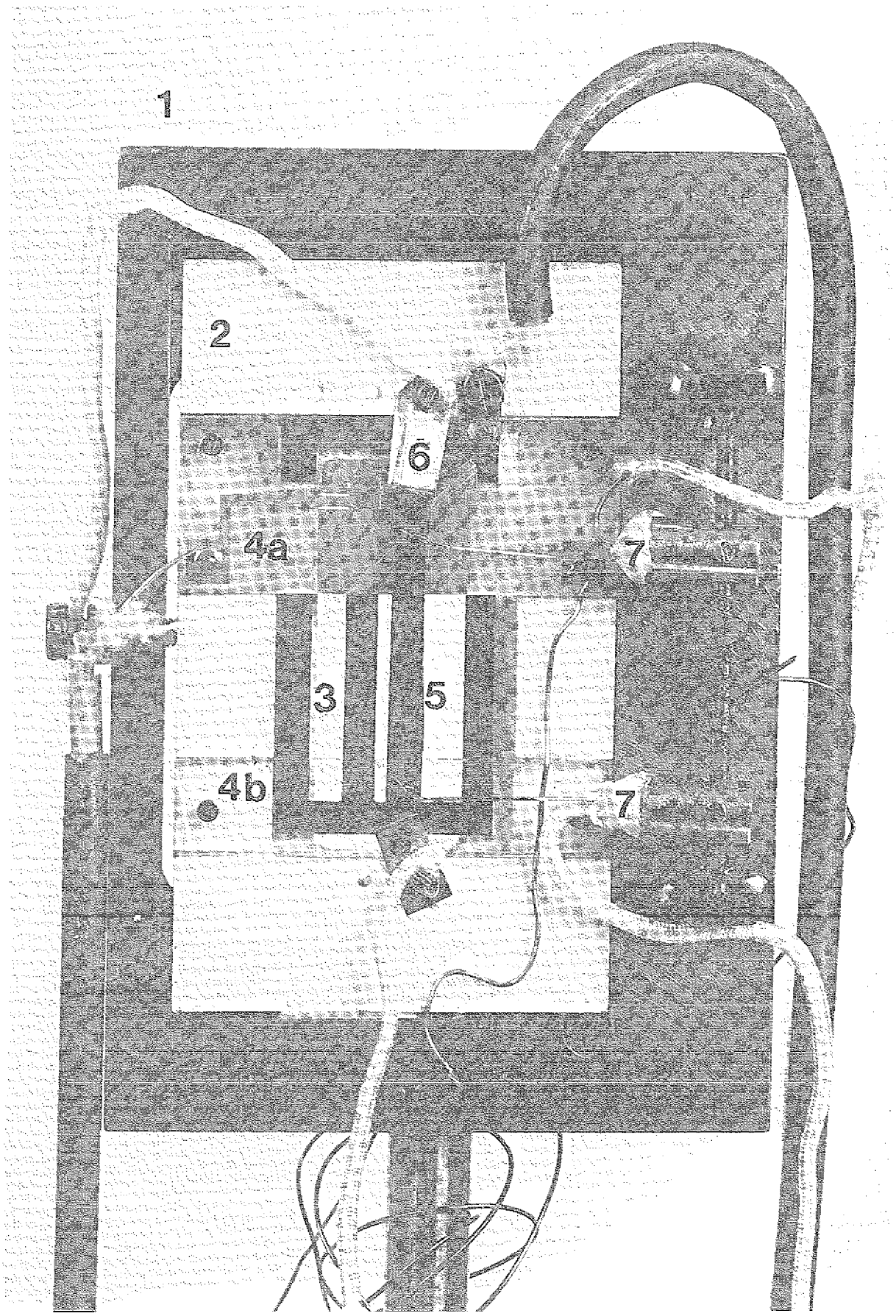


Abb. 3.8: b) Photographie des Probenhalters. Die Zahlen entsprechen der Explosionszeichnung unter a).

als Stromzuführungen für den Meßstrom der Widerstandsmessung dienten. Das Macorteil wurde von einem Rahmen aus VA- Stahl (1) aufgenommen, auf dessen breiterer Seite sich die auf einer Achse beweglichen Spitzenkontakte (7) zu Messung des Spannungsabfalls an der Widerstandsprobe (5) befanden. Die Kontaktspitzen wurden durch eine auf der Achse angebrachte, vorgespannte Doppelschraubenfeder auf die Widerstandsprobe (5) gedrückt. Zusätzlich wurde noch ein Thermoelement durch in Abb 3.8 nicht sichtbare Bohrungen in Stahlrahmen (1) und Macorteil (2) bis auf 2 mm an die Widerstandsprobe (5) geführt und diente dort zur Messung der Probentemperatur. Der gesamte Probenhalter war mit einer 6 cm langen Stange im Mittelpunkt der kreisförmigen Platte angebracht, die auch den Rohrofen trug.
Der Rohrofen bestand aus einem Kupfertopf, der von einem in einer Nut eingelöteten Heizleiter umwickelt war und Probentemperaturen bis zu 680 K gestattete. In den Rohrofen eingefräst war auch die Strahlblende, die am Ort der Proben eine bestrahlte Fläche von 12 x 13 mm^2 freigab.

3.4 Methoden der Röntgenstrukturanalyse

3.4.1 Diffraktometrie nach Debye-Scherrer

Die Diffraktometrie nach Debye-Scherrer ist eine Methode zur Bestimmung der Kristallparameter von pulverförmigen, kristallinen Festkörpern. Sie beruht auf der Bragg'schen Reflexionsbedingung für Röntgenlicht in Kristallen:

$$\lambda = 2\, d_{hkl} \sin \frac{\vartheta}{2} \qquad (3.11)$$

wobei λ die Wellenlänge der einfallenden Strahlung, d_{hkl} der Netzebenenabstand der reflektierenden Netzebenenschar (hkl) im Kristall und ϑ der Winkel zwischen der einfallenden und der gestreuten Strahlung ist. Durch Zermahlen des Kristalls kann man ein Pulver aus Mikrokristallen (Kristalliten) mit einer statistischen Orientierungsverteilung erzeugen. Für alle Bragg-Winkel ϑ ist dann stets im Mittel der gleiche Bruchteil von Kristalliten in Reflexionsstellung und man erhält für einen Einstrahlwinkel das gesamte Reflexspektrum des Pulvers.

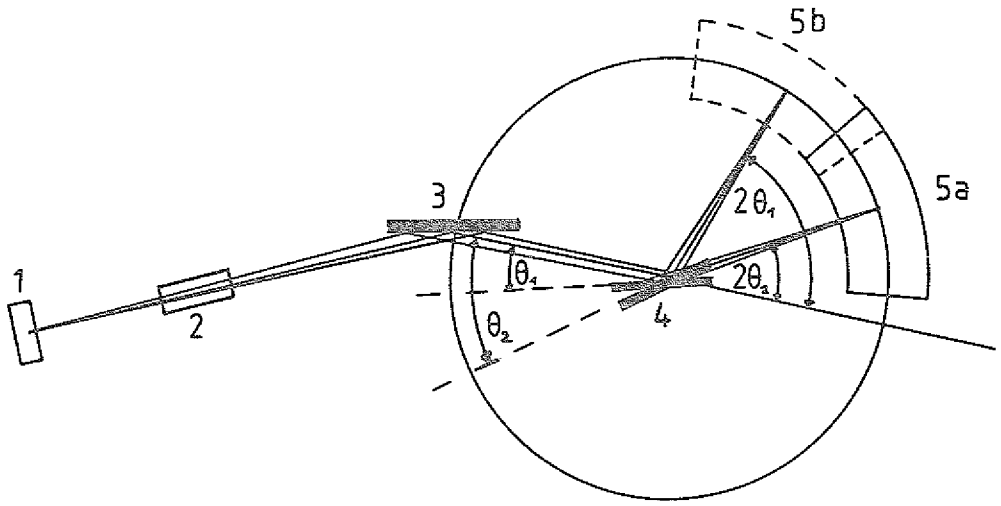


Abb. 3.9: Schemazeichnung des verwendeten Transmissionsdiffraktometers. Es wurde für die Filmanalysen im hier dargestellten Reflexionsmodus benutzt. Es bedeuten:

1) Feinfokusröhre: 1,2 kW bei 40 kV und 30 mA, Co-Anode
2) Kollimator
3) Monochromator, Ge-Einkristall
4) Probe bei θ_1 = 15° (erster Scan)
   und bei θ_2 = 35° (zweiter Scan)
5) Ortsempfindlicher Detektor (Gas-Szintillationszähler)
   a: Position für die Winkelstellung θ_1 der Probe
   b: Position für die Winkelstellung θ_2 der Probe

Für diese Arbeit wurde ein Transmissionsdiffraktometer mit Feinfokus röhre, Monochromator und ortsempfindlichem Detektor im Reflexionsmodus (Abb. 3.9) benutzt. Die Feinfokusröhre mit einer Co-Anode hatte eine Leistung von 1,2 kW bei 40 kV Spannung und 30 mA Strom. Der Monochromator bestand aus einem Germanium- Einkristall und filterte aus dem emittierten Spektrum die Co-kα-Linie mit einer Wellenlänge von λ = 1,788 nm heraus. Die Probe wurde gemäß Abb 3.9 unter dem Winkel θ von einem divergenten Röntgenstrahl getroffen, der von der Probe in den Detektor reflektiert wurde. Da die ausgenutzte Winkelbreite des Detektors nur ca. 40° betrug, wurde die Probe zunächst unter θ_1 = 15° und dann unter θ_2 = 35° vermessen. Die beiden sich überlappenden Spektren wurden durch gegenseitige Anpassung des Untergrundes zu einem Spektrum zusammen-

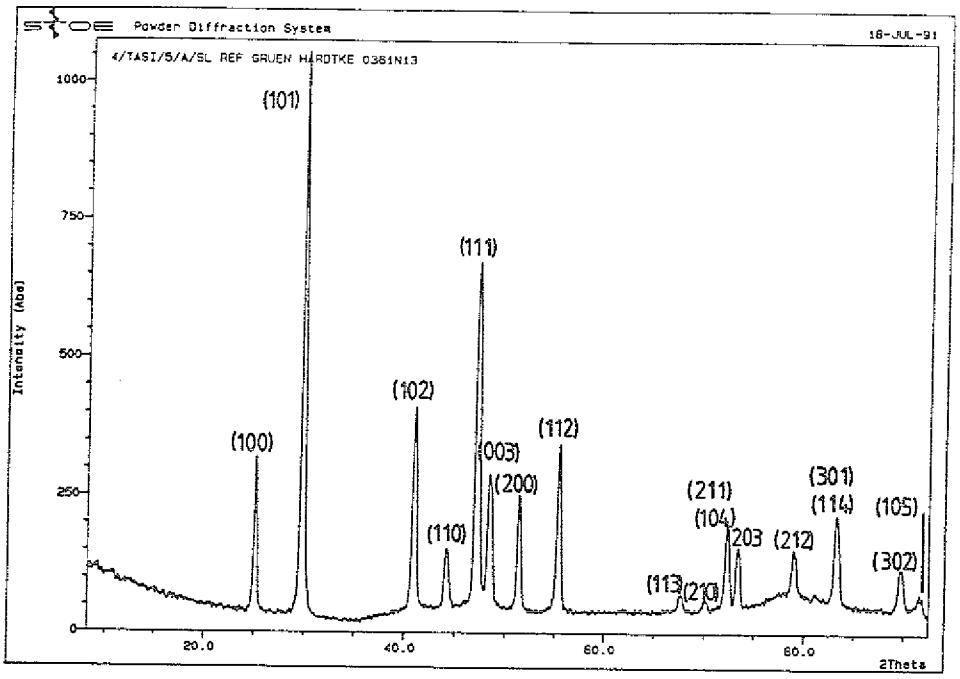


Abb. 3.10: Beispielspektrum eines polykristallinen $TaSi_2$- Filmes, gewonnen am Diffraktometer von Abb. 3.7. Meßzeit: 180 sec.

gesetzt. Ein Beispiel eines solchen Spektrums ist in Abb. 3.10 dar gestellt. Aus der Lage der Reflexe können die Gitterparameter der Substanz und damit die Größe und Form der Elementarzelle bestimmt werden. Zusammen mit der Intensität der Reflexe können die Kristallparameter der Substanz durch Vergleich der gemessenen Spektren mit Pulverspektren aus Tabellenwerken ermittelt werden, wenn die Filme nicht oder nur gering texturiert sind. Ein solches Tabellenwerk sind die JCPDS-Tables des International Center for Diffraction Data in Swarthmoore, USA.
Das verwendete Diffraktometer hatte verschiedene Fehlerquellen, die im folgenden kurz angesprochen werden. Das Röntgenlicht erreichte bei θ_2 eine höhere Eindringtiefe und damit ein größeres streuendes Volumen als beim streifenden Einfall unter θ_1. Dadurch können Intensitätsverfälschungen der Reflexe und des Untergrundes enstehen. Letztere treten typischerweise im Überlappungsbereich um $2\theta = 50°$ auf. Desweiteren hängt die vom Monochromator gelieferte Intensität stark von der Lage desselben ab. Da der Monochromator häufig nachjustiert werden muß, konnten somit nur zeitlich direkt aufeinanderfolgende Spektren in ihren

Intensitäten verglichen werden. Zusätzliche Probleme bereitete die Form der Spannungprobe, da diese nur mit dem Rahmen, nicht aber mit dem interessierenden Bereich auf der Zunge in den Strahl justiert werden konnte. Daher war der Auftreffpunkt der Strahlung auf der Zunge nicht gut definiert und auch nicht reproduzierbar. Da außerdem die Zunge durch die Spannung im Film-Substratverbund gekrümmt war, geriet der zu untersuchende Film aus dem Fokus des Diffraktometers, was teilweise zu Intensitäts- und Lagenfehler der Reflexe geführt hat. Aus diesen Gründen sind die Röntgenanalysen, insbesondere der Untergrund der Spektren, nur bedingt quantitativ auswertbar. Jedoch konnten aus aufeinanderfolgenden Messungen an bestrahlten und unbestrahlten Filmbereichen Spektren zur Analyse der Veränderungen des chemischen Ordnungsgrades unter Bestrahlung erstellt werden. Dazu wurden durch Berechnung der Strukturfaktoren $|F^2|$ die Fundamental- und Überstruktureflexe von $TaSi_2$ und $MoSi_2$ festgelegt. Die Strukturamplitude F erfaßt die Interferenzen, die aufgrund der unterschiedlichen Phasenbeziehungen der von den Atomen der Elementarzelle gestreuten Röntgenwellen enstehen. Nach v. Laue gilt für den Reflex $h_1\ h_2\ h_3$:

$$F = \sum_n f_n \exp\left[2\pi i \sum_{i=1}^{3} \delta_i^n h_i\right] \tag{3.12}$$

wobei die δ_i^n die Koordinaten des Atomes n in der Elementarzelle in den Einheiten der Gitterparameter und die h_i die Millerschen Indices der reflektierenden Netzebene sind. Bei Kenntnis der δ_i^n, wie sie in Kap 2.1 für $TaSi_2$ und $MoSi_2$ angegeben sind, kann F für die Netzebenenschar (hkl) bestimmt werden. Ist $F = \langle f \rangle = \frac{1}{3}(f_{Ta} + 2f_{Si})$ das heißt gleich dem Mittelwert der Atomformfaktoren, so ist der betreffende Reflex ein Fundamentalreflex, d.h. ein Reflex, der auch aufträte, wenn das Gitter nur mit einer Atomsorte besetzt wäre. Ist F proportional der Differenz $\Delta f = (f_{Ta} - f_{Si})$, so ist der betreffende Reflex ein reiner Überstrukturreflex, d.h. er würde nicht auftreten, wenn die Untergitter im Mittel gleich mit Tantal- und Siliziumatomen besetzt wären. Diese Reflexe reagieren daher mit starken Intensitätsverlusten auf den Austausch von Tantal- und Siliziumatomen. Durch Vergleich der Intensitäten von Fundamental- und Überstrukturreflexen vor und nach Bestrahlung kann

somit bestimmt werden, ob ein Verlust der Überstruktur, also ein solcher Austausch von Tantal- und Siliziumatomen im Gitter unter Bestrahlung auftritt. In der nachstehenden Tabelle sind die Bragg-Reflexe von $TaSi_2$ und $MoSi_2$ zusammen mit den Verhältnissen der Strukturfaktoren für den chemisch vollkommen ungeordneten Fall, $|F|^2_{S(tatistisch)}$ und für den Fall der vollständigen chemischen Ordnung, $|F|^2_{G(eordnet)}$ aufgelistet. Dies erlaubt, den Grad der Veränderung abzuschätzen, den ein Reflex bei statistischer Besetzung der Gitterplätze erleiden würde. Zur experimentellen Bestimmung der Veränderungen des chemischen Ordnungsgrades wurden die in den Spektren stärksten Reflexe verwendet. Bei $TaSi_2$ sind dies die Reflexe (100), (101), (110), (111) und (200), bei $MoSi_2$ sind dies die Reflexe (002), (101) und (103).

Reflex	$\|F\|^2_S / \|F\|^2_G$	Reflexart
1 0 0	0	Überstruktur
1 0 1	0,6	Gemischt
1 1 0	1	Fundamental
1 1 1	1,76	Gemischt
2 0 0	0	Überstruktur
2 1 0	0	Überstruktur
1 0 4	0	Überstruktur
2 1 1	0,3	Gemischt
3 0 0	1	Fundamental
1 1 4	0,4	Gemischt
3 0 1	0,89	Gemischt
1 0 2	0	Überstruktur
1 1 2	1	Fundamental

Tab. 3.1: Strukturfaktoren des hexagonalen $TaSi_2$.

Reflex	$\lvert F\rvert_S^2 / \lvert F\rvert_G^2$	Reflexart
0 0 2	0	Überstruktur
1 0 1	0	Überstruktur
1 1 0	1	Fundamental
1 0 3	1	Fundamental
1 1 2	0	Überstruktur
2 0 0	1	Fundamental
2 0 2	0	Überstruktur
1 0 5	0	Überstruktur
0 0 6	1	Fundamental
2 1 3	1	Fundamental

Tab. 3.2: Strukturfaktoren des tetragonalen $MoSi_2$.

3.4.2 Röntgenographische Spannungsbestimmung

Die röntgenographische Spannungsbestimmung dient der Überprüfung der in Kap 3.2 beschriebenen Spannungsmessung. Diese Methode gestattet die elastischen Eigenspannungen der Silizidfilme direkt aus den Dehnungen der Netzebenenabstände der Körner in den polykristallinen Filmen zu bestimmen. Die Bestimmung der Spannungen in den Silizidfilmen geht von der Winkelverschiebung $\Delta\theta$ des Braggreflexes θ durch die Dehnung der Netzebenen Δd aufgrund der anliegenden Spannungen aus (Abb 3.11). Dabei wird die Lage des Braggreflexes θ in Abhängigkeit von dem Winkel Ψ gemessen. Ψ ist der Winkel zwischen den Normalen der Streuebene , aufgespannt durch das einfallende und gestreute Röntgenlicht und der Probenebene, wie in Abb. 3.12 gezeigt. Da die Netzebenennormalen der streuen-

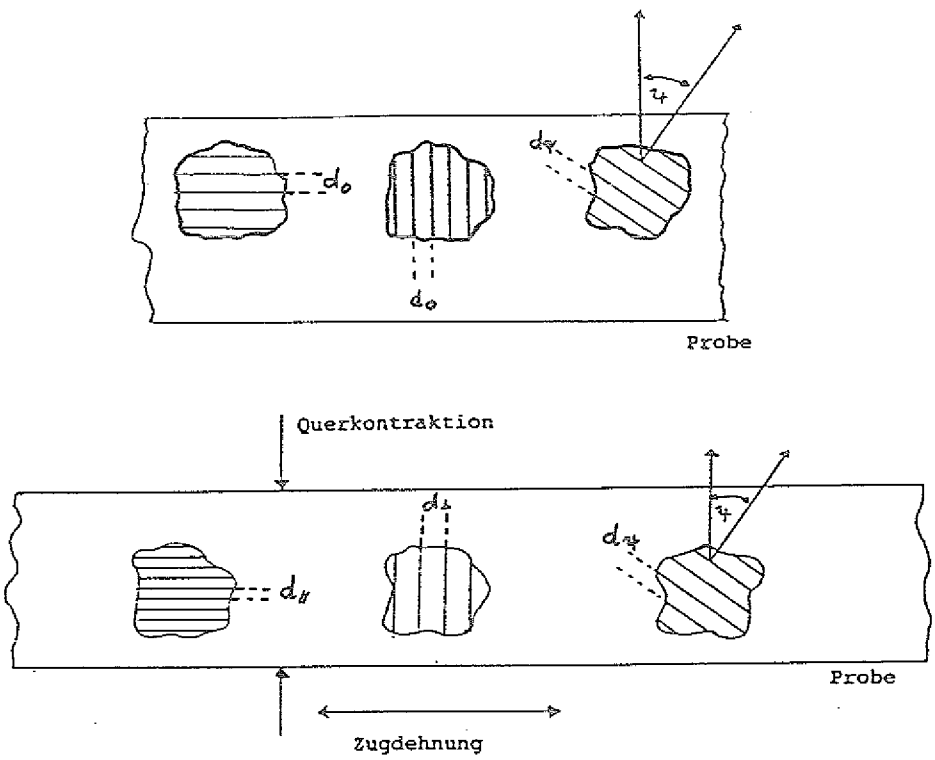


Abb. 3.11: Dehnung der Netzebenen einzelner, verscieden orientierter Körner in einer unter Zugspannung stehenden polykristallinen Probe.

den Netzebenen auch in der Streuebene liegen, ist Ψ außerdem der Winkel zwischen der Probennormalen und den Normalen der durch die anliegende Spannung gedehnten Netzebenen, wie Abb. 3.11 zeigt. Wenn man also die Probe um die Horizontalachse in Abb. 3.12 kippt, bekommt man zu jeder Winkelstellung Ψ anders gedehnte Netzebenen in Reflexionstellung zum Braggreflex θ. Die Dehnung $\frac{\Delta d(\Psi)}{d_o}$ erzeugt dabei eine Winkelverschiebung $\Delta\theta_\Psi$ von θ, die gemessen wird. Man kann nun zeigen, daß die Hauptspannungen σ_1 und σ_2 des biaxialen Spannungszustandes (σ_1 und σ_2 liegen in der Probenebene) mit den Winkelverschiebungen $\Delta\theta_\psi$ über die Gleichung 3.13:

$$\sigma_\varphi = -\cot^* \theta \frac{E_f}{1-\nu_f} \frac{\Delta\theta_\psi}{\Delta(\sin^2\psi)} \qquad (3.13)$$

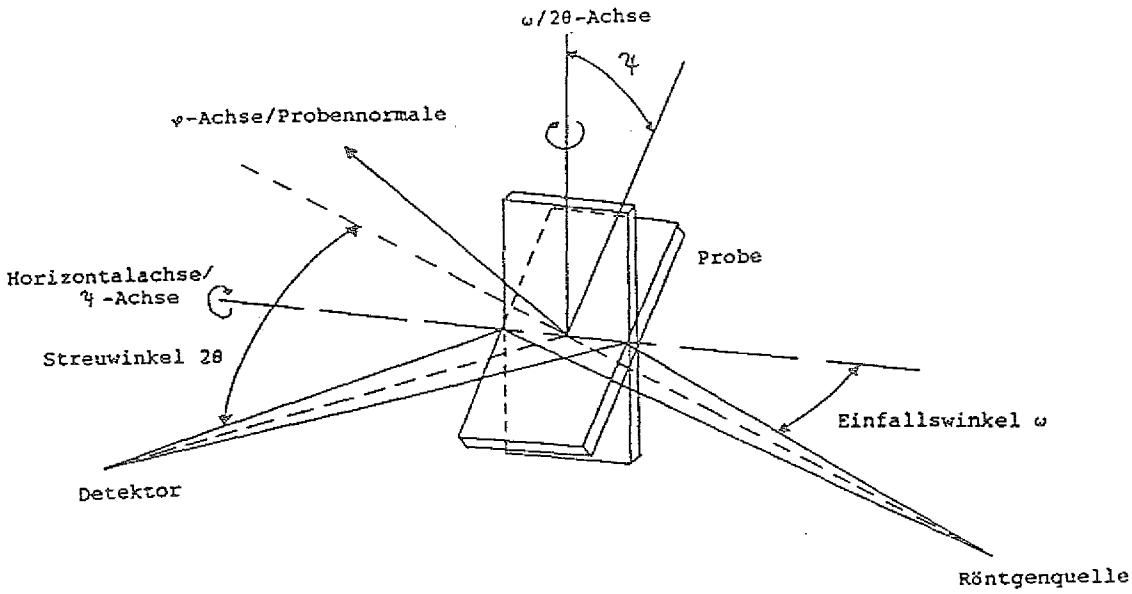


Abb. 3.12: Goniometergeometrie der Spannungs- und Texturmessung

zusammenhängen. Zur Messung der Spannung wird die Probe gemäß Abb 3.12 einmal bei $\varphi = 0$ (eingezeichnete Probenstellung, entspricht σ_1) und einmal bei $\varphi = \pi/2$ (Probe um 90° zur eingezeichneten Stellung um die φ-Achse/Probennormale gedreht, entspricht σ_2) um den ψ - Winkel gekippt und zu jeder Kippung der Intensitätsverlauf des Braggreflexes gemessen. Die Reflexlagen werden dann gegen $\sin^2\psi$ aufgetragen und es wird eine Ausgleichsgerade durch die Messwerte gelegt, die die Steigung

$$m_\varphi = \frac{\Delta\theta_\psi}{\Delta(\sin^2\psi)} \tag{3.14}$$

besitzt. In Abb 3.13 sind die Reflexlagen in $2\theta_\psi$ gegen $\sin^2\psi$ aufgetragen. Die "+" beschreiben die Reflexlagen zu positiven ψ - Werten, die "×" die zu negativen. Aus der negative Steigung einer durch die Meßpunkte gelegten Geraden erkennt man, daß die Probe unter Zugspannung

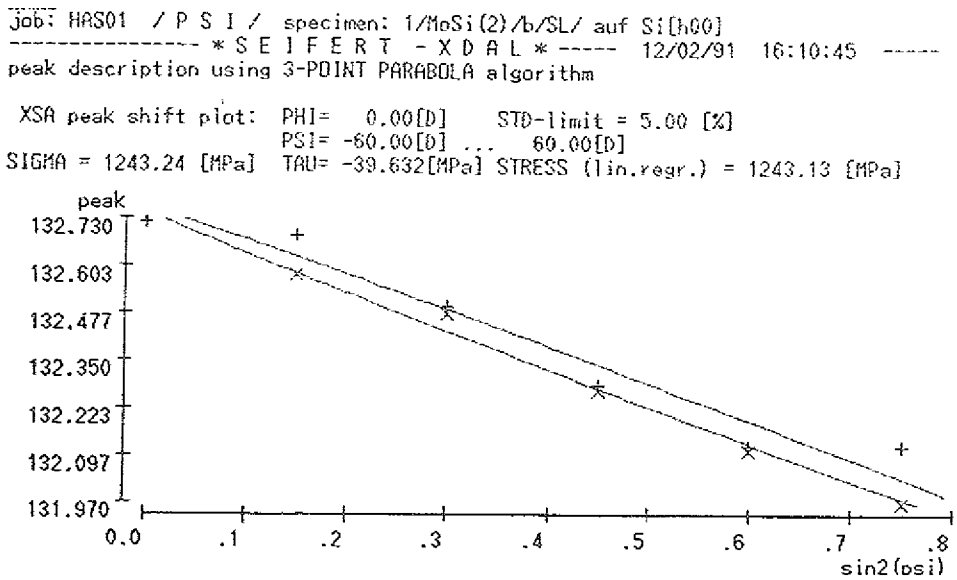


Abb. 3.13: Original Meßschrieb der röntgenographischen Spannungsmessung.

steht. Für den Fall, daß, entgegen den hier gemachten Voraussetzungen des biaxialen Spannungszustandes, σ_1 und σ_2 nicht in der Probenebene liegen, erwartet man eine elliptische Aufspaltung der "+" und "×" - Zweige, statt eines linearen Verlaufes. Eine solche Aufspaltung wurde bei den $TaSi_2$- und $MoSi_2$- Filmen praktisch nicht beobachtet, was die Voraussetzung des biaxialen Spannungszustandes, der bei allen Rechnungen angenommen wurde, bestätigt.

3.4.3 Textur

Als Textur bezeichnet man die Orientierungsverteilung einer Netzebenenschar in einer polykristallinen Probe. In einkristallinen Proben ist diese Verteilung naturgemäß scharf, da die einzelnen Netzebenenscharen fest definierte räumliche Lagen besitzen. In einem idealen Pulver sind die Kristallite und damit die Netzebenen regellos verteilt, so daß keine Vorzugsorientierung einer Netzebenenschar und damit auch keine Textur existiert.

Bei polykristallinen Filmen können sich durch Anpassung der Filme an das Substrat während ihres Wachstums oder durch andere, das Wachstum

beeinflußende Faktoren jedoch Vorzugsorientierungen der Körner herausbilden. Damit erhält der Film eine Textur, die verschieden stark ausgeprägt sein kann.

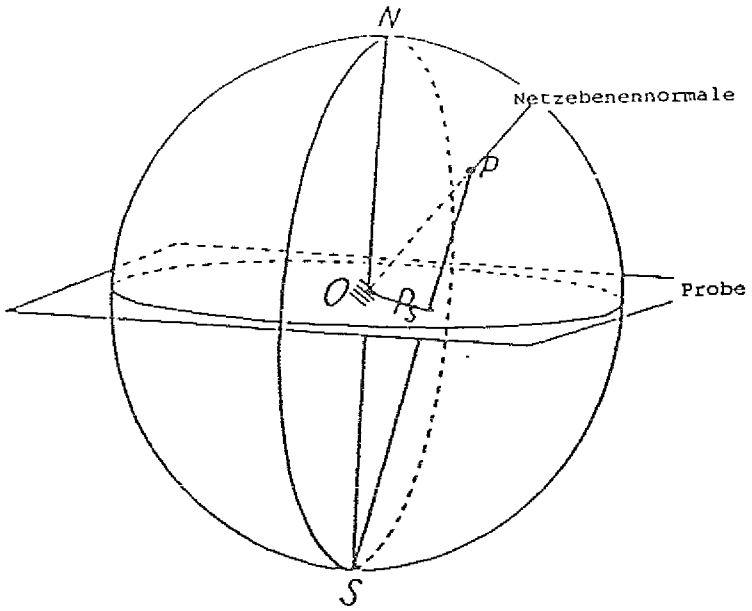


Abb. 3.14: Stereographische Projektion

Die Darstellung der Textur erfolgt in der stereographischen Projektion der sog. Polfigur (Abb. 3.14). Die Normale der Netzebenenschar (hkl) schneidet eine um die Probe gedachte Orientierungskugel im Punkt P. Der Durchstoßpunkt P_s der Verbindungslinie von P und dem Südpol der Kugel durch die Äquatorialebene ist die stereographische Projektion von P auf die Äquatorialebene. Der Abstand $\overline{OP}_s$ gibt den Winkel Ψ der Netzebenennormalen zur Probennormalen wieder. Zur Messungen der Textur wird die Probe im ω-Kreis (Abb 3.12, Kap 3.4.2) so justiert, daß der gewünschte Reflex (hkl) in 2θ Reflexionsstellung steht. Dann wird die Probe in Ψ gekippt und schrittweise um die Probennormale rotiert und die Intensität des Reflexes gemessen. Dadurch werden die Breitenkreise der Orientierungskugel abgetastet, und aus den Linien gleicher Intensität auf der Kugel die Polfigur erstellt. Sie gibt die Häufigkeitsverteilung der Netzebenenschar (hkl) an und wird wie eine Landkarte mit Höhenschichtlinien gelesen.

4. Kapitel Ergebnisse

4.1 $TaSi_2$ unter Ge^+-Ionenbeschuß bei Raumtemperaturbestrahlung

4.1.1 Innere Spannungen

Das typische Spannungsverhalten der $TaSi_2$- Filme unter Ge^+- Ionenbeschuß bei Raumtemperatur ist als Funktion der Dosis in Abb 4.1 dargestellt. Mit Beginn der Bestrahlung relaxierten die Ausgangsspannungen, die zwischen 0,8 und 1 GPA lagen, mit Relaxationsraten $\frac{d\sigma}{d(dpa)}$ von ca. $-51\ \frac{GPa}{dpa}$ (siehe Tab. II.1 im Anhang), so daß die $TaSi_2$-Filme bei ca. 0,03 dpa einen spannungsfreien Zustand erreichten.

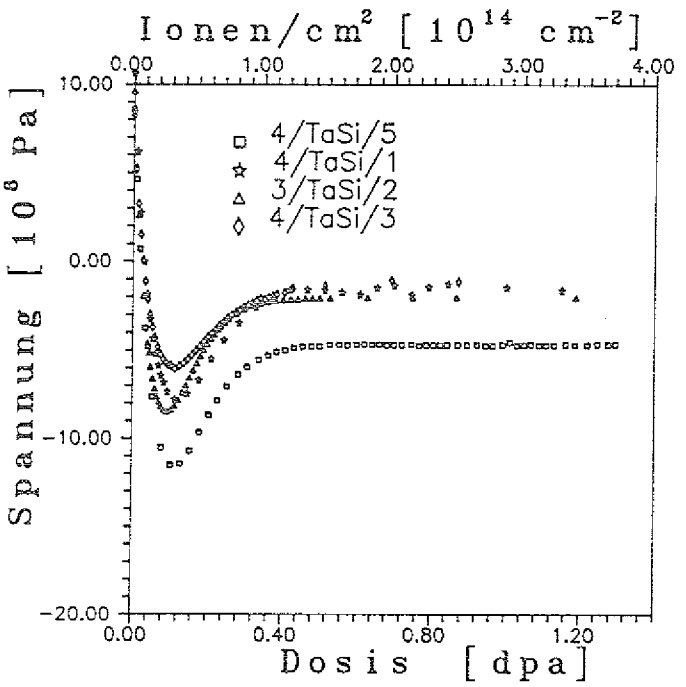


Abb. 4.1: Dosisabhängigkeit der Spannungen in $TaSi_2$-Filmen unter Ge^+-Ionenbeschuß bei Raumtemperatur.

Im Laufe weiterer Bestrahlung folgte der Aufbau von Druckspannungen, die bei ca. 0,1 dpa mit Werten um -1 GPa ihr Maximum erreichten. Mit zunehmender Dosis relaxierten die Druckspannungen wieder, und erreichten bei Dosen von ca. 0,6 dpa einen Sättigungswert zwischen -0,2 und -0,5 GPa. Dieser Wert blieb auch bei Bestrahlung bis zu 2,8 dpa konstant. Die zu den hier vorgestellten Ergebnissen gehörenden Probendaten

können auch den im Anhang I angegebenen Listen "Spannung", "Krümmung" und "Dicken" entnommen werden. Die Ursache der starken Abweichung des Spannungverlaufes unter Bestrahlung von Probe 4/TaSi/5 ist unbekannt. Ausgeschlossen werden können grobe Fehler in der Film- und Substratdicke und der Krümmungsmessung, so daß als einzige bekannte Ursache eine durch mangelhaften Einbau der Probe verursachte fehlerhafte Spannungmessung unter Bestrahlung in Frage käme.

4.1.2 Widerstand

In Abb 4.2 ist das Verhalten des elektrischen Widerstandes der $TaSi_2$-Filme unter Ge^+- Ionenbeschuß bei Raumtemperatur als Funktion der Dosis wiedergegeben. Auf der Ordinate sind die relativen Widerstandsänderungen $\frac{R(\Phi t) - R_o}{R_o}$ angegeben, wobei R_o der Anfangswiderstand des Filmes vor der Bestrahlung ist.

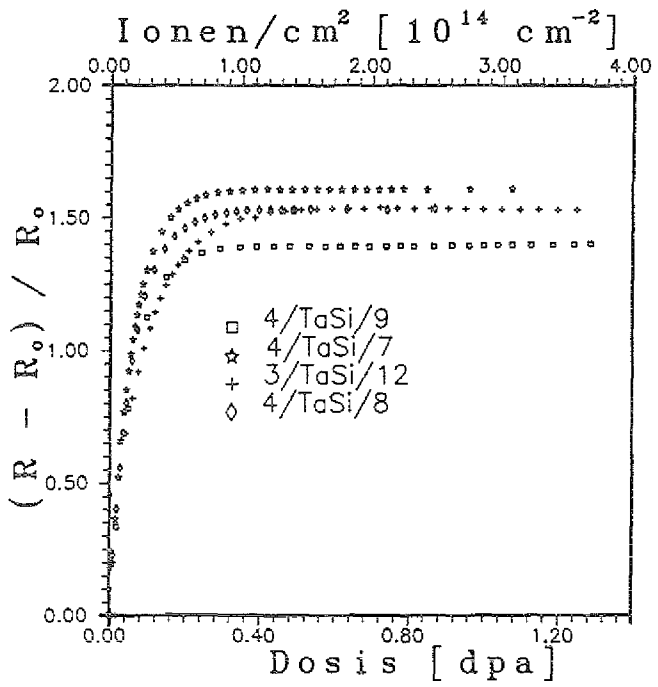


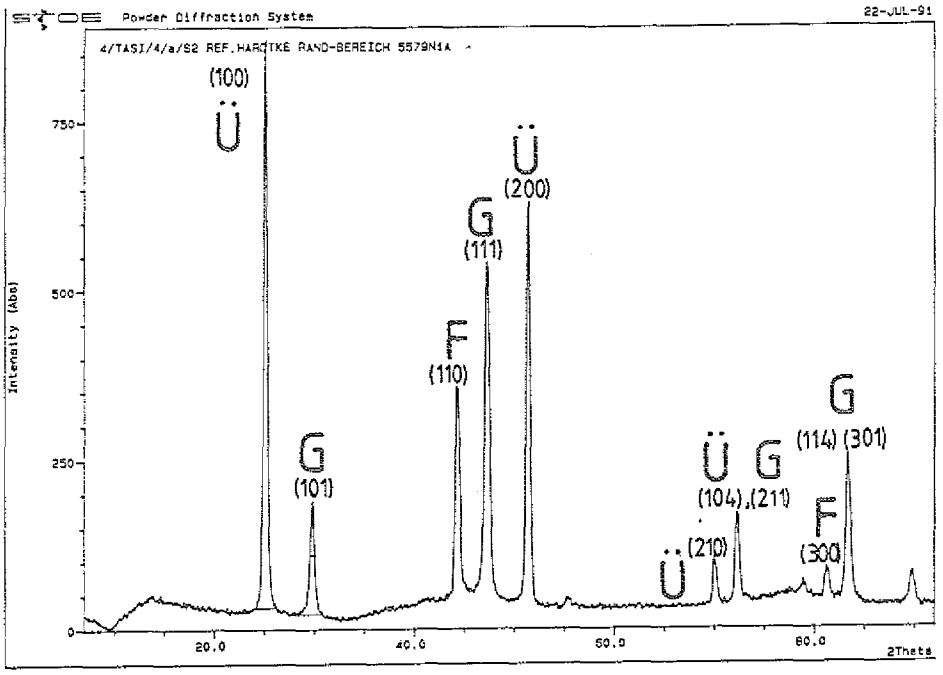
Abb. 4.2: Dosisabhängigkeit des elektrischen Widerstandes von $TaSi_2$-Filmen unter Ge^+-Ionenbeschuß bei Raumtemperatur. R_0 ist der Ausgangswiderstand vor Bestrahlung, $R = R(\Phi t)$ ist der dosisabhängige Widerstand. Probe 4/TaSi/9 wurde bis 2,4 dpa bestrahlt.

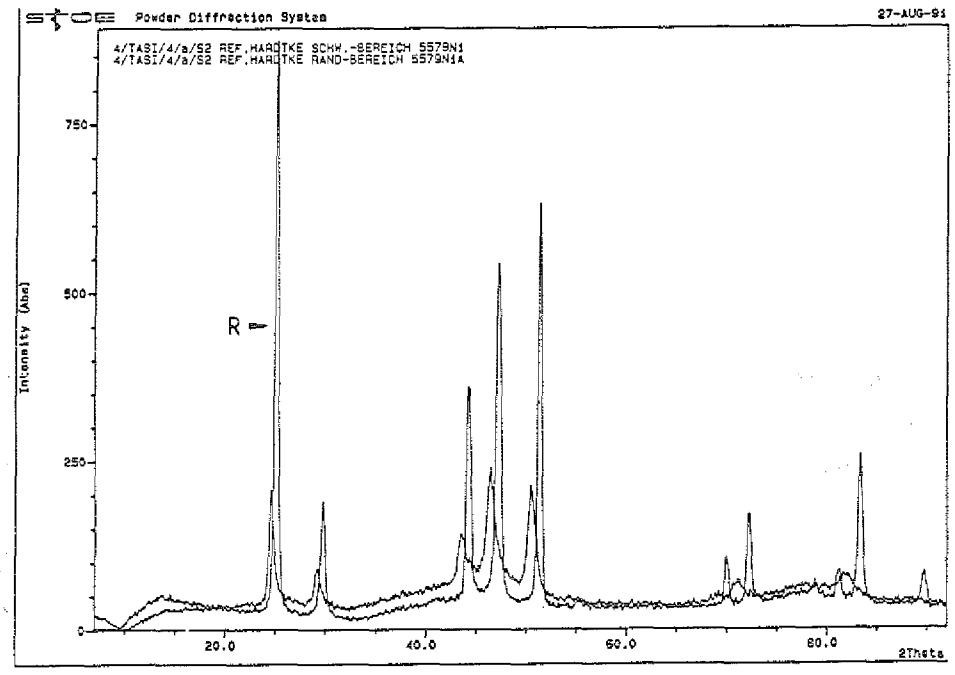
Zu Beginn der Bestrahlung stieg der elektrische Widerstand der $TaSi_2$-Filme sofort stark an und schwenkte mit zunehmender Dosis auf einen

Sättigungswert ein, der das 2 bis 2,5 fache des Ausgangswertes betrug. Die entsprechenden Anstiegsraten und die erreichten Sättigungswerte sind in Tab. II.2 angegeben.
Die Sättigungsdosis, bei der der Widerstand 98 % seines Endwertes erreicht hatte, betrug zwischen 0,2 und 0,36 dpa. Zum Vergleich dazu lag das Maximum der Druckspannung bei ca 0,1 dpa und die Sättigungsdosis der Spannung bei ca. 0,6 dpa, d.h. der Widerstand sättigte ungefähr bei der Hälfte der Dosis für die Druckspannungsrelaxation, die auf das Druckspannungsmaximum folgte.

4.1.3 Röntgenstrukturanalyse

Die Ausgangsphase aller untersuchten Filme war die hexagonale C 40-Phase, die in Kap. 2.1 beschrieben wird, und deren Spektrum Abb 4.3a zeigt. Die Intensitätsskala gibt die Gesamtzahl der Ereignisse aus dem ortsempfindlichen Detektor während der Meßzeit von 180 sec an. Gemäß der Nachweisgrenze der verwendeten Röntgenapparatur für Fremdphasen liegt der Volumenanteil der hexagonalen $TaSi_2$- Phase in diesem Spektrum mindestens bei 90%. Aus dem Diffraktogramm in Abb. 4.3a geht hervor, daß der (100)- Reflex der stärkste und der (200)- Reflex der nächststärkste ist, wohingegen der (003)- Reflex überhaupt nicht auftaucht, eine für alle hier untersuchten Filme typische Situation. Im Pulverdiagramm (Abb 4.4) sollte jedoch $TaSi_2$ den (101)- Reflex als stärksten und den (111)- Reflex als nächststärksten sowie einen deutlich vorhandenen (003)- Reflex zeigen. Dieser Unterschied der gemessenen Intensitäten zu den Pulverintensitäten läßt sich mit der Annahme einer (100)-Textur erklären, was durch Texturmessungen nach dem in Kap. 3.4.3 beschriebenen Verfahren bestätigt wurde. Abb. 4.5a zeigt die Polfigur des <200>- Reflexes mit einer Vorzugsorientierung, die um wenige Grade gegen die Probennormale verkippt ist. Analog dazu ist in Abb. 4.5b die Polfigur des <003> Reflexes gezeigt, der erst bei sehr großen Kippungswinkeln Ψ (siehe Abb. 3.12, Kap. 3.4.2) auftaucht. Anschaulich ist dies als Vorzugsorientierung der c-Achse der hexagonalen Elementarzelle pa-





Bildunterschrift siehe nächste Seite

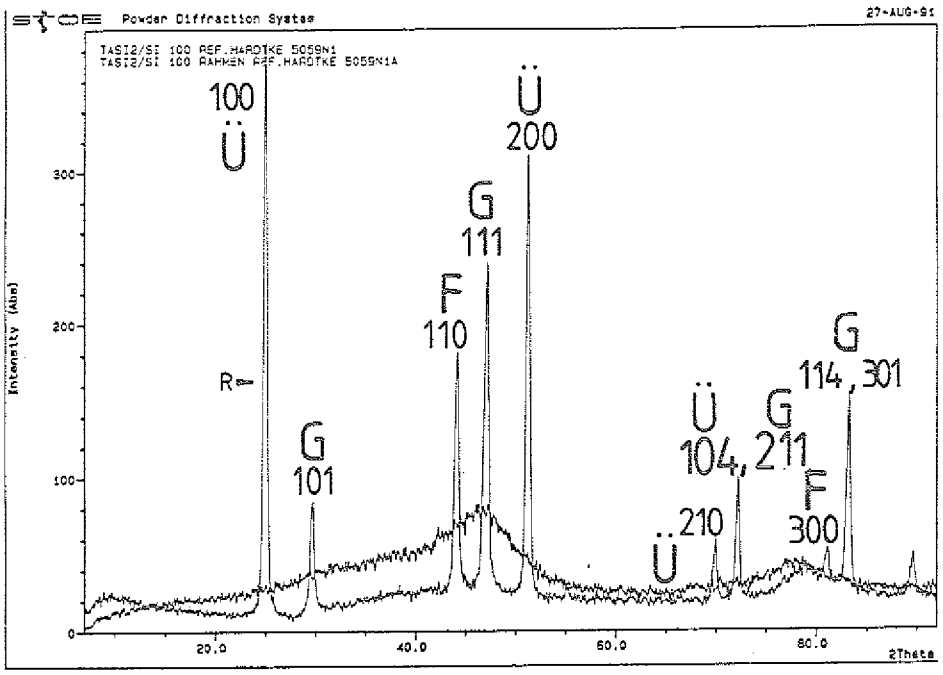


Abb. 4.3: Röntgenspektren von $TaSi_2$-Filmen unter Ge^+-Ionenbeschuß bei Raumtemperatur.

a) Spektrum der unbestrahlten Probe, 4/TaSi/4

b) Spektrum nach Bestrahlung mit 0,07 dpa, 4/TaSi/4

c) Spektrum nach Bestrahlung mit 0,8 dpa, 4/TaSi/1

Es bedeuten: 'Ü' = Überstrukturreflex, 'F' = Fundamentalreflex und 'G' = gemischter Reflex. Das jeweils miteingezeichnete Referenzspektrum des Filmes ist sowohl in dieser Abbildung als auch in allen weiteren diesbezüglichen Abbildungen mit 'R' gekennzeichnet.

rallel zur Probenoberfläche, also als eine "liegende" Elementarzelle vorzustellen. Solch eine (100)- Textur ist jedoch für $TaSi_2$ ungewöhnlich, stattdessen ist aus anderen Messungen (Russwurm et al, Zimmermann) an nahezu identisch hergestellten Filmen (ebenfalls von Siemens) eine (001)- Vorzugsorientierung bekannt. Die Ursache der hier auftretenden (100)- Textur ist jedoch unbekannt.

Unter Bestrahlung der $TaSi_2$- Filme mit Ge^+- Ionen bei Raumtemperatur änderte sich die Textur nicht, wie die Polfigur von Abb. 4.6 eines schwach bestrahlten $TaSi_2$- Filmes (0,07 dpa Dosis) zeigt. Dies erlaubt auch die folgenden, aus den Intensitäten der Reflexe (100), (101), (200), (111) und (110) gemachten Aussagen zur Überstruktur, da eine Änderung der Textur als zusätzliche intensitätsändernde Größe ausgeschlossen werden konnte.

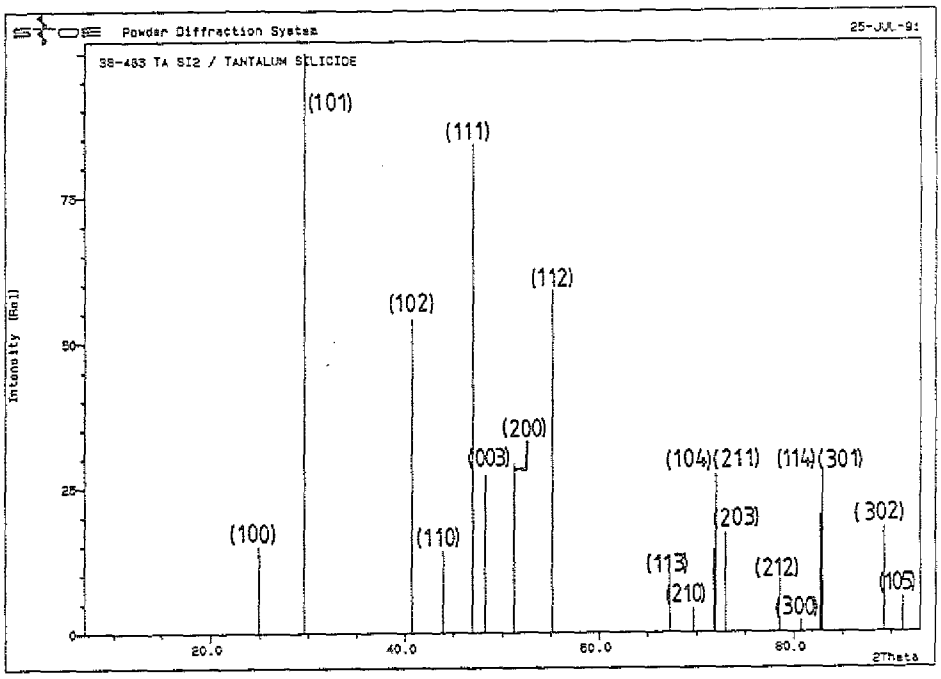
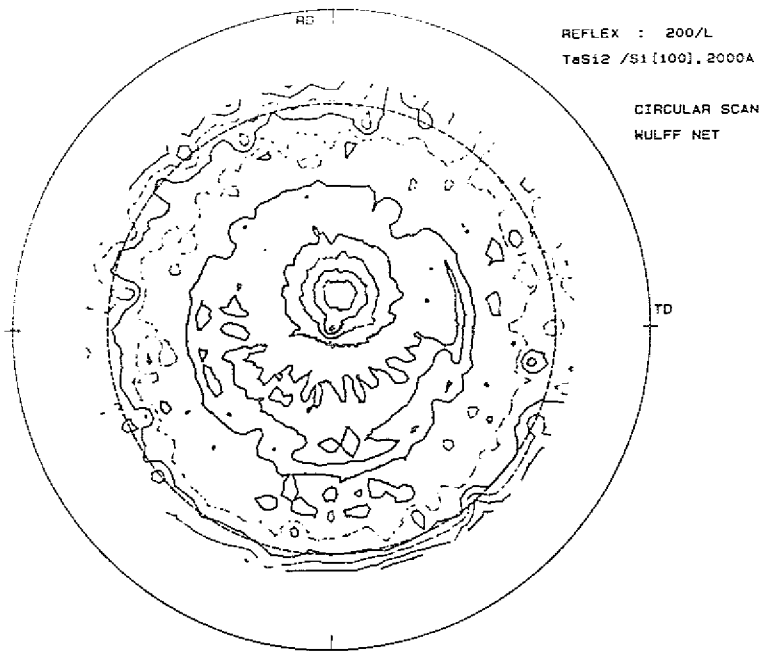
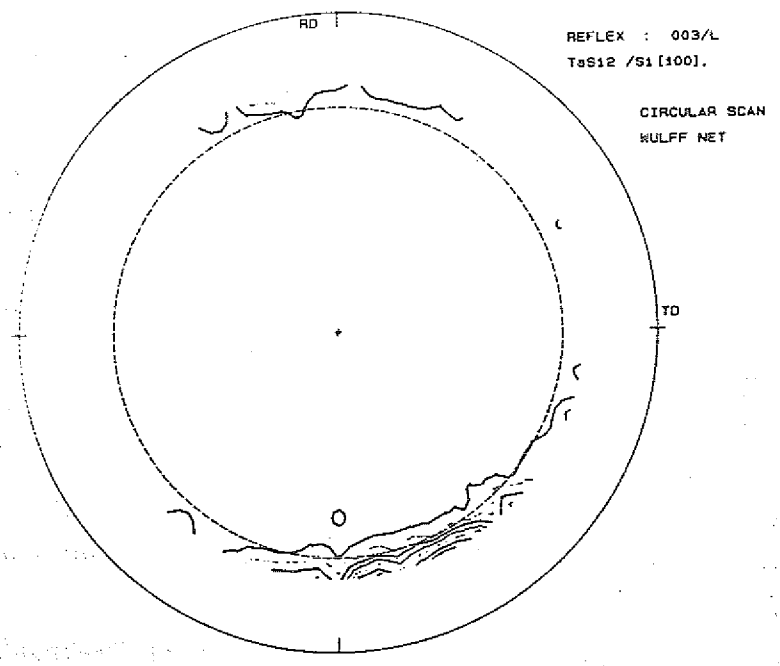


Abb. 4.4: Pulverspektrum der hexagonalen $TaSi_2$-Phase.
(Nr. 38-483 der JCPDS-Tabellen des International Centre for Diffraction Data, Swarthmoore, USA.

Durch die Bestrahlung veränderte sich die Kristallstruktur mit zunehmender Dosis in der in Abb 4.3a-c gezeigten Reihenfolge. Bei einer Dosis um 0,07 dpa ist der Einfluß der Bestrahlung auf die Kristallstruktur deutlich sowohl an der Intensitätsabnahme und Verbreiterung der Reflexe als auch an der geringfügigen Verschiebung der Reflexlagen zu kleineren Winkeln hin zu erkennen. Die Verschiebung der Reflexlagen zu kleineren Winkeln hin zeigt eine Vergrößerung der Gitterparameter, also eine Gitteraufweitung an. Mit zunehmender Dosis wurde die Kristallstruktur der $TaSi_2$- Filme weiter zerstört, bis die Filme oberhalb von 0,8 dpa vollkommen amorph waren, was sich im Röntgenspektrum durch den Verlust sämtliche Bragg- Reflexe bemerkbar machte. Es blieb lediglich ein Untergrund in Form eines sehr breiten Maximums zwischen $2\theta = 40^\circ$ und $2\theta = 55^\circ$ übrig (Abb.4.3c). Die Veränderung der Überstruktur der TaSi- Filme unter Bestrahlung, die über die Erzeugung von chemischer Unordnung in den Filmen Aufschluß geben könnte, wurde nach dem in Kap. 3.4.1 beschriebenen Verfahren aus den Intensitätsverhältnissen vor und nach Bestrahlung von Fundamental- und Überstrukturreflexen ermittelt.



a



b

Abb. 4.5: Texturanalyse der untersuchten $TaSi_2$-Filme:

a) Polfigur des (200)-Reflexes

b) Polfigur des (003)-Reflexes

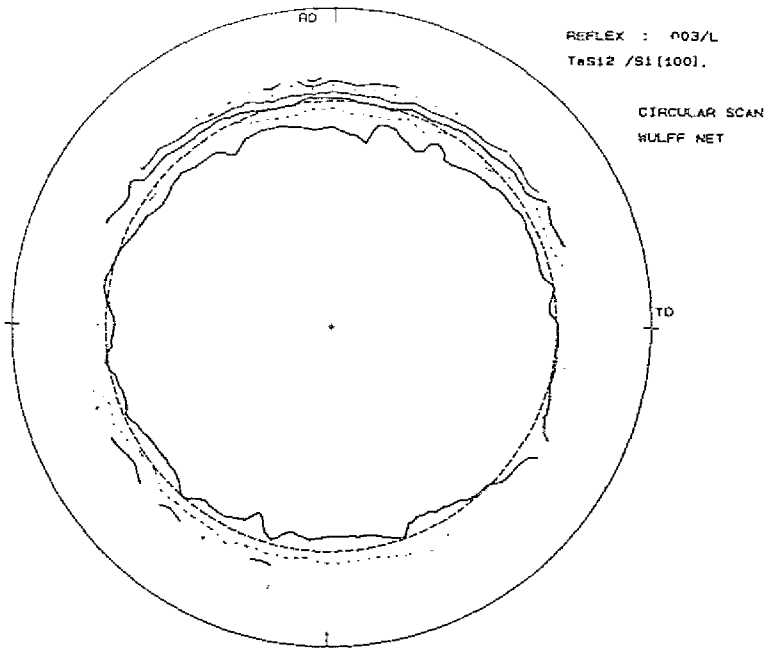


Abb. 4.6: Polfigur des (003)-Reflexes eines mit 0,05 dpa bestrahlten $TaSi_2$-Filmes (4/TaSi/30)

(Die entsprechenden Verhältnisse der Strukturamplituden sind in Tab. 3.1 für alle Reflexe der hexagonalen $TaSi_2$- Phase angegeben.) Die dabei gefundene Verhältnisse sind in Tab. II.4 für eine mit 0,07 dpa bestrahlte Probe (Abb. 4.3b) aufgelistet. Ein vergleichbares Ergebnis lieferte auch eine mit 0,17 dpa bestrahlte Probe (Abb. 4.7), deren Intensitätsverhältnisse in Tab. II.5 angegeben sind. Die im Rahmen der Meßfehler identische Abnahme der Intensitäten von Fundamental- und Überstrukturreflexen zeigt deutlich, daß kein erkennbarer Verlust der Überstruktur als Folge einer statistischen Besetzung der Gitterplätze der hexagonalen $TaSi_2$- Gitters mit Ta und Si Atomen durch die Bestrahlung auftrat.

Bei der thermischen Rekristallisierung zuvor durch Bestrahlung amorphisierter $TaSi_2$- Filme zeigte sich eine beginnende Neubildung der hexagonalen Phase ab 500°C bei einstündiger Temperung (Abb. 4.8). Dabei deutete sich auch die Wiederherstellung der Anfangstextur an (vgl. Abb.4.8 mit Abb. 4.3a).

Ein anderes Ergebnis wurde jedoch nach einem stufenweisen Tempern (50 K- Schritte, je 1 Std.) bis 1170 K (siehe Kap. 4.1.4 und Abb. 4.9a,b)

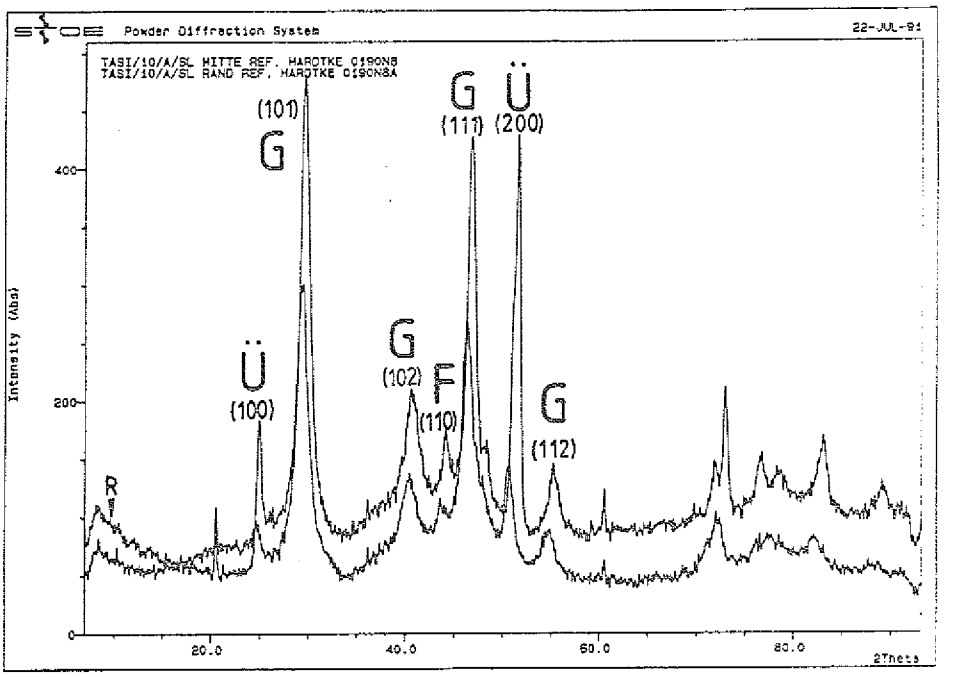


Abb. 4.7: Röntgenspektrum der Probe 4/TaSi/18, zu Tab. II.5 im Anhang II gehörend.

erreicht. Diese Filme besaßen danach ebenfalls wieder die hexagonale $TaSi_2$- Phase, waren diesmal allerdings nicht mehr texturiert, wie ein Lagen- und Intensitätsvergleich der Reflexe von Abb. 4.9a,b mit Abb. 4.4 zeigt. Die bei allen untersuchten Proben im Ausgangszustand nicht auftretenden Reflexe (102) und (003) tauchen diesmal in den Spektren von Abb. 4.9a,b auf. Die Ursache hierfür ist auch unbekannt, sie könnte sowohl mit dem veränderten Ausgangszustand der Filme (amorphisiert durch Bestrahlung) gegenüber der Festkörperreaktion (Vielschichtpaket), als auch mit der langsamen, stufenweisen Temperung zusammenhängen. Gegen den veränderten Ausgangszustand als Ursache der Texturfreiheit spricht jedoch Probe 4/TaSi/1 in Abb. 4.8, bei der sich eine Wiederherstellung der Anfangstextur andeutete. Die Probe 4/TaSi/1 hat jedoch nur eine Dosis von 1,2 dpa erhalten, daher kann das Wachstum möglicherweise durch noch vorhandene kristalline Reste im Sinne der Anfangstextur beeinflußt worden sein. Da die Proben 4/TaSi/5 und 4/TaSi/9 eine Dosis von 2,4 dpa erhalten haben, könnten auch diese kristallinen Reste zerstört worden sein, so daß die Proben keine Erinnerung an ihren Anfangszustand mehr besaßen, und sich daher, unterstützt durch die lang-

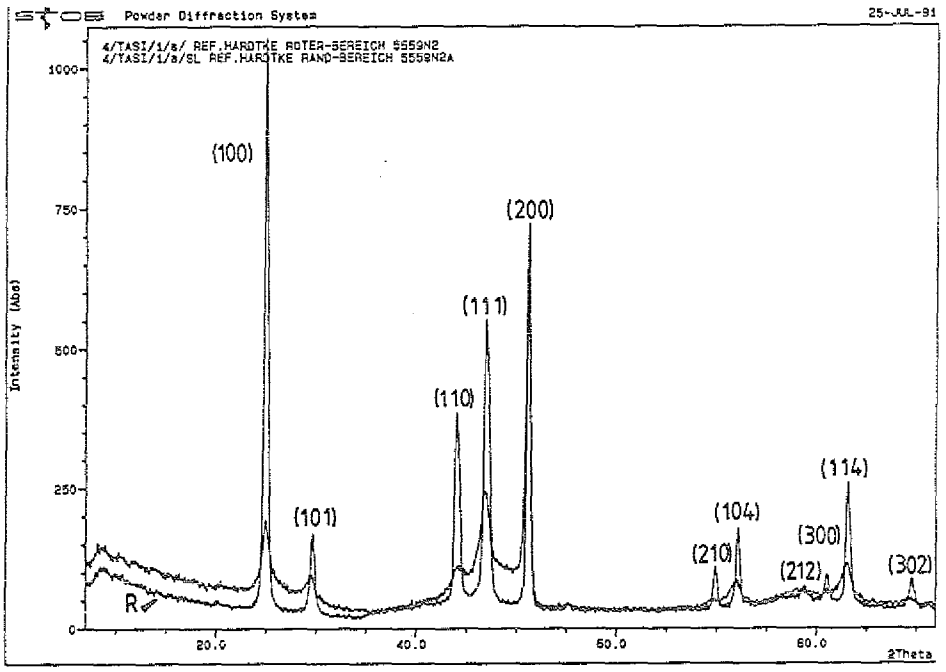
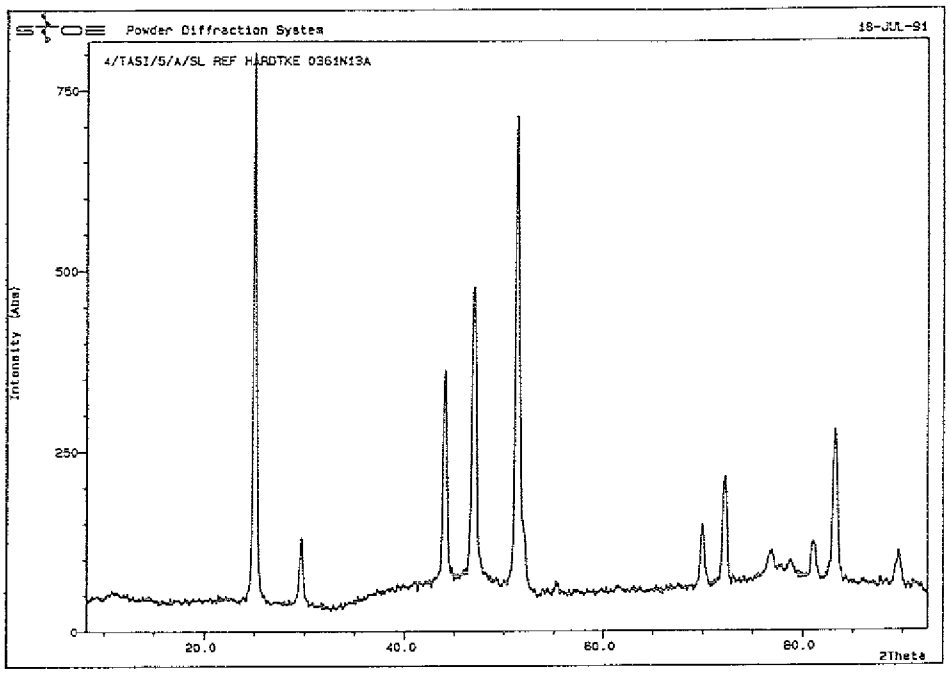


Abb. 4.8: Röntgenspektrum eines bei 770 K für eine Stunde getemperten $TaSi_2$-Filmes, der zuvor durch Bestrahlung bis 1,2 dpa amorphisiert wurde (4/TaSi/1).

same, schrittweise Temperung, ein texturfreier Film etablieren konnte. Für den Einfluß der Temperbedingungen spricht dabei, daß Russwurm et al und Zimmermann mit ihren ebenfalls bei Siemens identisch produzierten Filmen unter veränderten Temperbedingungen auch andere Texturen erzielt haben.



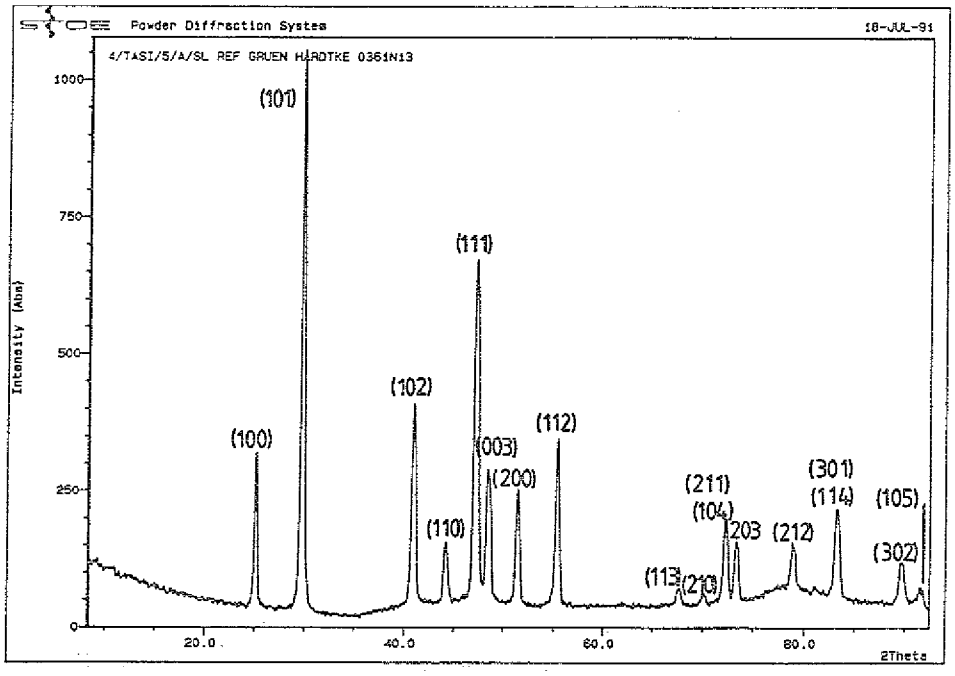
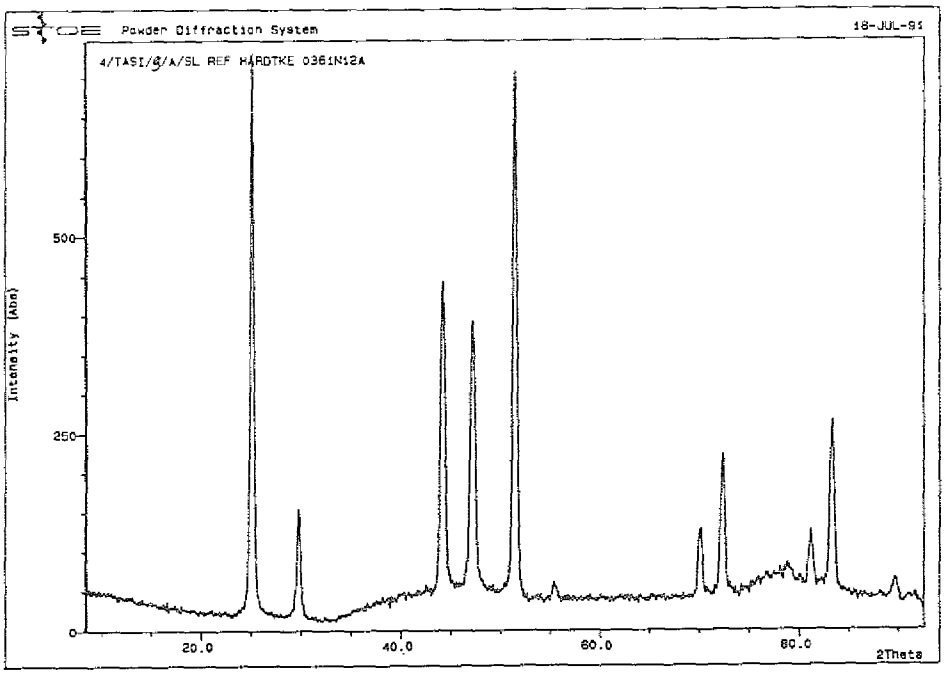


Abb. 4.9: a) Röntgenspektrum eines bis 1170 K stufenweise getemperten $TaSi_2$-Filmes. Das obige Spektrum zeigt den Film vor der Bestrahlung, das untere Spektrum ist nach der Temperung aufgenommen worden. Die Filme besaßen nach der Temperung keine Textur mehr, wie ein Vergleich mit Abb. 4.4 zeigt. Hier tauchen auch zum erstenmal die Reflexe (102) und (003) auf. (4/TaSi/5)



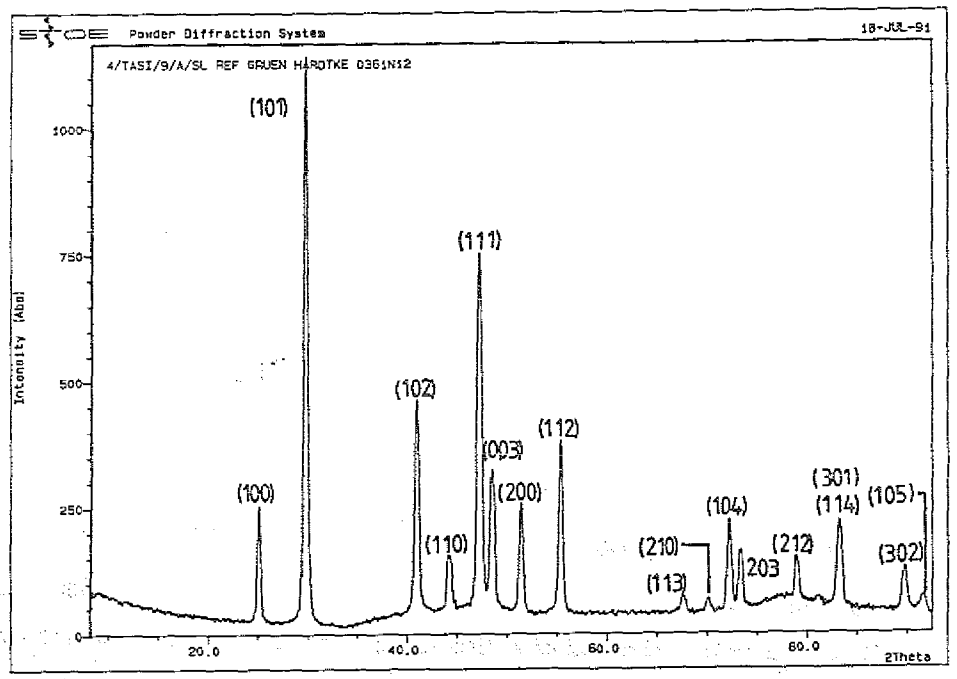


Abb. 4.9: b) Probe 4/TaSi/9 ebenfalls stufenweise bis 1170 K getempert. Die unter a) gemachten Aussagen gelten auch hierfür.

4.1.4 Widerstandserholung

Die Messung der Widerstandserholung als Funktion der Anlaßtemperatur wurde sowohl an schwach bestrahlten, noch kristallinen Proben zum Nachweis von Kristalldefektreaktionen, als auch an amorphen Proben zur Bestimmung der Rekristallisationstemperatur von $TaSi_2$ durchgeführt.
Die schwach bestrahlten Proben erhielten Dosen um 0,05 dpa, also in der Nähe des Nulldurchganges der Spannungen zu Beginn der Bestrahlungen (siehe Kap 4.1.1). Danach wurden die Filme in Schritten bis auf 1170 K erhitzt und auf jeder Temperaturstufe eine Stunde lang gehalten. Nach jedem Temperschritt wurde der Widerstand der bestrahlten Filme bei Raumtemperatur gemessen. Dabei zeigte sich mit zunehmender Temperatur eine kontinuierliche Widerstandserholung ohne ausgeprägte Stufen, die auf spezifische Defektreaktionen hinweisen könnten (Abb. 4.10). Ab 870 K wird im Rahmen der Fehlertoleranz der Wert des Widerstandes vor Bestrahlung erreicht, der von da an konstant bleibt.

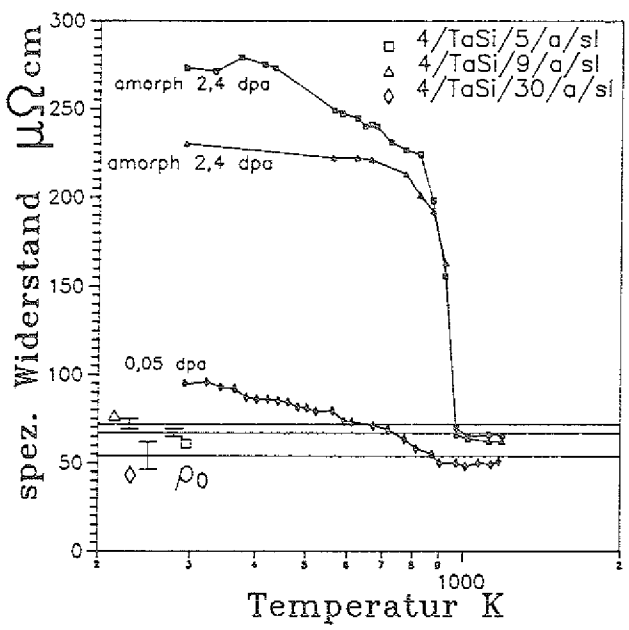


Abb. 4.10: Erholungsverhalten des spezifischen Widerstandes mehrerer mit verschiedenen Dosen bei Raumtemperatur bestrahlten $TaSi_2$-Filme als Funktion der Anlaßtemperatur.

Auch die vollständig amorphisierten $TaSi_2$- Filmen wurden in 50 K - Schritten bis auf 1170 K aufgeheizt und bei jeder Temperatur ebenfalls eine Stunde lang gehalten. Anschließend wurde nach jedem Temperschritt

der Widerstand bei Raumtemperatur gemessen (Abb 4.10). Mit zunehmender Temperatur sank der Widerstand zunächst nur langsam, um in einer ausgeprägten Stufe zwischen 920 K und 970 K von ca. 200 $\mu\Omega$ cm auf 70 $\mu\Omega$ cm abzufallen. Dieser Wert blieb dann mit weiterer Temperaturerhöhung konstant und war außerdem im Rahmen der Fehlertoleranz identisch mit dem Widerstand des unbestrahlten Referenzfilmes. Die Stufe kann somit der Rekristallisation des amorphen $TaSi_2$ zugeschrieben werden, wobei die Rekristallisationstemperatur dann ungefähr 100 K niedriger liegen würde, als das in der Literatur allgemein angegebene Temperaturintervall von 1070 K bis 1270 K, das zur ausreichenden Formierung der $TaSi_2$- Phase aus den amorphen Ausgangsschichten benötigt wird (siehe auch Kap 2.1). Dies kann eine Folge der sehr engen Durchmischung von Tantal und Silizium im amorphisierten Zustand nach Bestrahlung sein, die sehr kurze Diffusionswege zur Bildung der geordneten $TaSi_2$- Phase ermöglicht.

4.2 $TaSi_2$ unter Ge^+- Ionenbeschuß bei höheren Temperaturen

4.2.1 Innere Spannungen

Das Verhalten der inneren Spannungen in $TaSi_2$- Filmen als Funktion der Dosis ist in Abb. 4.11 für Bestrahlungstemperaturen zwischen 343 K und 673 K dargestellt. Dabei wurden die bei Raumtemperatur aus den Krümmungen bestimmten Anfangs- und Endspannungen auf die thermische Relaxation infolge der höheren Bestrahlungstemperatur hin korrigiert. Bei 343 K Bestrahlungstemperatur ist der beobachtete Spannungsverlauf dem bei Raumtemperaturbestrahlung vergleichbar, insbesondere liegt die anfängliche Relaxationsrate $\frac{d\sigma}{d(\phi t)}$ mit $-51\ \frac{GPa}{dpa}$ (siehe auch Tab.II.1 im Anhang II) in dem auch bei Raumtemperatur beobachteten Bereich. Der einzige Unterschied zwischen beiden Temperaturen besteht in einer Verschiebung des Druckspannungsmaximums zu 0,14 dpa (bei Raumtemperatur: 0,1 dpa) und der Sättigungsdosis zu mehr als 0,8 dpa (bei Raumtemperatur: ca. 0,6 dpa).

Bei 403 K Bestrahlungstemperatur relaxierte die Spannung des Filmes unter Bestrahlung mit einer Rate von $\frac{d\sigma}{d(\phi t)} = -21\ \frac{GPa}{dpa}$ (siehe auch Tab. II.1 im Anhang II), was deutlich geringer als die bei Raumtemperatur oder 343 K beobachteten Raten ist. Bei 0,14 dpa wechselte die Spannung das Vorzeichen. Nach einem Minimalwert von $\simeq$ 0,1 GPa bei ca. 0,25 dpa

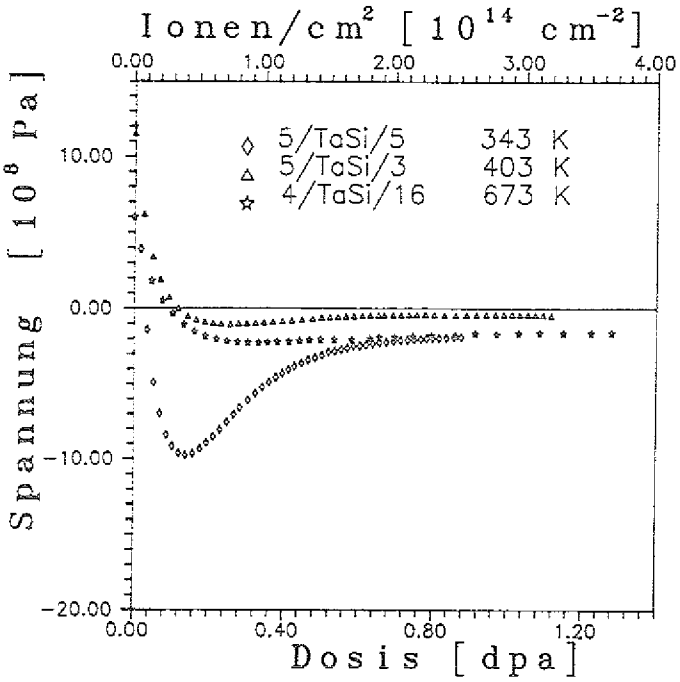


Abb. 4.11: Dosisabhängigkeit der Spannungen in $TaSi_2$-Filmen unter Ge^+-Ionenbeschuß bei höheren Bestrahlungstemperaturen.

wird bei hoher Dosis ein konstanter Endwert von ca. - 0,05 GPa erreicht. Bei 673 K Bestrahlungstemperatur strebte die Spannung unter Bestrahlung asymptotisch mit einer Anfangsrate von $\frac{d\sigma}{d(\Phi t)} = -14 \frac{GPa}{dpa}$ (siehe auch Tab. II.1 im Anhang II) auf eine Endspannung von -0,2 GPa zu, die nach 0,35 dpa erreicht wurde und dann bei weiterer Bestrahlung bis 2,8 dpa konstant blieb.

4.2.2 Widerstand

Das Widerstandserhalten der $TaSi_2$- Filme unter Ge^+- Ionenbeschuß bei höheren Temperaturen zeigt Abb. 4.12. Dabei trägt die Ordinate die relative Widerstandsänderung $\frac{\Delta R(\Phi t)}{R_o^*}$ bezogen auf den Filmwiderstand R_o^* bei Raumtemperatur. Dazu wurde R_o^* aus einer experimentell bestimmten R(T)- Kurve (Abb II.1, Anhang II) durch Extrapolation von Raumtemperatur zur jeweiligen Bestrahlungstemperatur ermittelt.

Bei einer Bestrahlungstemperatur von 343 K stieg der Widerstand zu Beginn der Bestrahlung mit einer Rate $\frac{d}{d(\Phi t)} \frac{\Delta R(\Phi t)}{R_o^*} = 22\ dpa^{-1}$ an, wobei

der Endwert der relativen Widerstanderhöhung $\left(\frac{\Delta R}{R_o^*}\right) = 1{,}5$ bei ca. 0,31 dpa erreicht wurde. Diese Daten sind mit den bei Raumtemperaturbestrahlung beobachteten Werten (siehe Tab.II.2) identisch.
Bei einer Bestrahlungstemperatur von 403 K ergab sich eine Anstiegsrate $\frac{d}{d(\Phi t)} \frac{\Delta R(\Phi t)}{R_o^*} = 19\ dpa^{-1}$ zusammen mit einer maximalem Widerstandserhöhung von $\left(\frac{\Delta R}{R_o^*}\right) = 1{,}33$.

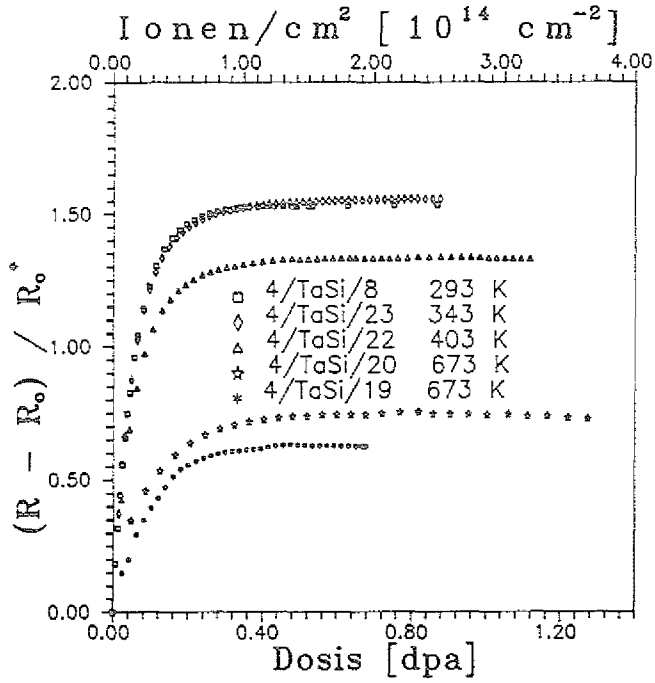


Abb. 4.12: Dosisabhängigkeit des elektrischen Widerstandes in $TaSi_2$-Filmen unter Ge^+-Ionenbeschuß bei höheren Bestrahlungstemperaturen. R_0^* ist der Ausgangswiderstand des Filmes vor der Bestrahlung bei Raumtemperatur, R_0 ist der Widerstand vor der Bestrahlung bei der entsprechenden Bestrahlungstemperatur.

Bei 673 K Bestrahlungstemperatur verminderte sich die Anstiegsrate $\frac{d}{d(\Phi t)} \frac{\Delta R(\Phi t)}{R_o^*}$ auf 6,4 dpa^{-1} und der Endwert $\left(\frac{\Delta R}{R_o^*}\right)$ sank auf 0,75 herab. Die bei 673 K ermittelten Widerstandsdaten wurden auf die Eigenleitung des Substrates, das den Film bei dieser Temperatur mit ca. 227 Ω überbrückte, hin korrigiert. Dazu wurde der Substratwiderstand unter Annahme einer Parallelschaltung von Film und Substrat aus einer zweiten R(T)- Kurve (Abb. II.2, Anhang II) ermittelt.
Die anfänglichen Anstiegsraten sind auch Tab. II.2 im Anhang II zu entnehmen.

4.2.3 Röntgenstrukturanalyse

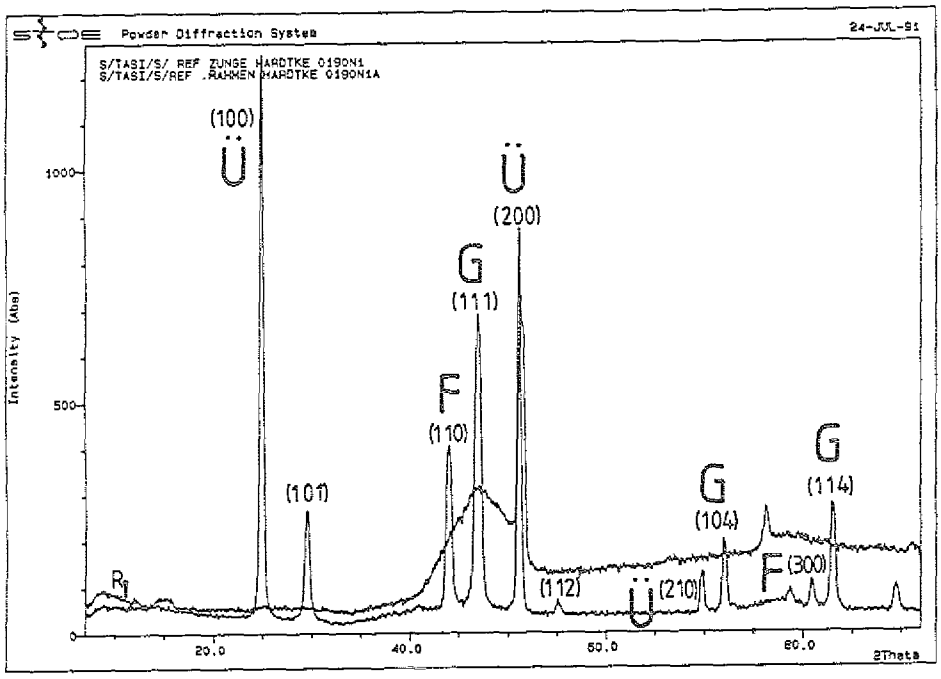
Die Abbildungen 4.13a-c zeigen Röntgenspektren nach Bestrahlung bei Temperaturen zwischen 343 K und 673 K.

Bei 343 K Bestrahlungstemperatur wurde der $TaSi_2$- Film noch vollständig amorphisiert wie Abb. 4.13a zeigt. Die Reflexe der hexagonalen $TaSi_2$-Phase sind vollständig verschwunden, und es blieb lediglich der amorphe Untergrund mit einem schwachen und sehr breiten Maximum zwischen $2\theta = 40^\circ$ und $2\theta = 55^\circ$, wie er auch von bei Raumtemperatur bestrahlten Proben her bekannt ist (Abb 4.3c). Die bei 52° und 76° sichtbaren Reflexe gehören zum Stahlmaterial des Probenträgers der Röntgenapparatur, der hier versehentlich getroffen wurde, und sind daher nicht zu beachten. Dagegen ist der $TaSi_2$- Film bei 403 K Bestrahlungstemperatur (Abb. 4.13b) auch nach 1,12 dpa, also einer Dosis, die den Film bei Raumtemperatur und 343 K schon vollständig amorphisiert hätte, noch überwiegend kristallin. Die Zunahme des amorphen Untergrundes zwischen $2\theta = 40^\circ$ und $2\theta = 55^\circ$ deutet jedoch das Auftreten kleiner Volumenanteile amorphen Materials durch die Bestrahlung an.

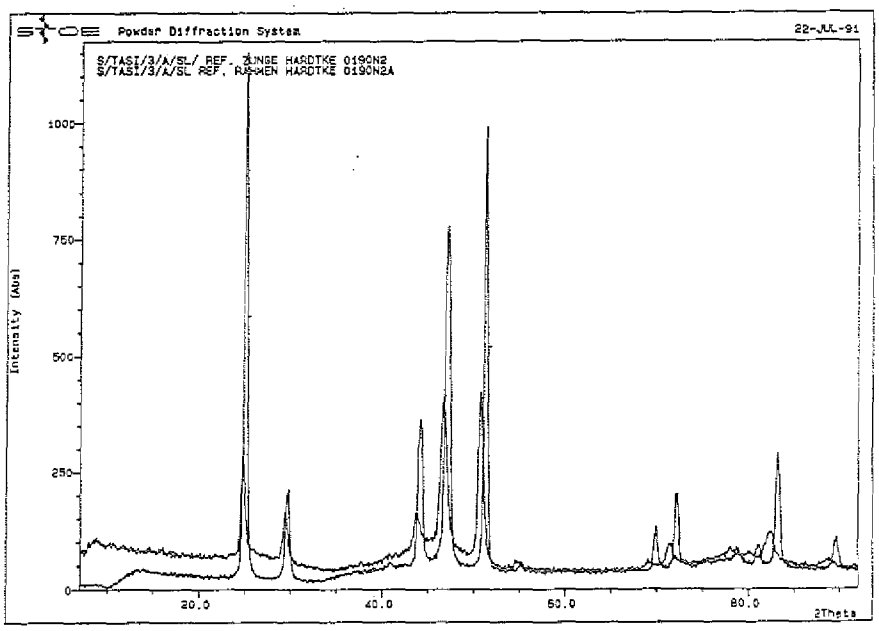
Bei 673 K Bestrahlungstemperatur sind auch nach 0,7 dpa Dosis noch alle Reflexe der $TaSi_2$- Phase 38-483 voll ausgebildet. Der amorphe Untergrund zwischen $2\theta = 40^\circ$ und $2\theta = 55^\circ$ ist kaum ausgeprägt (Abb. 4.13c).

Die Bestimmung des Entordnungsverhalten bei 403 K aus den Intensitätsverhältnissen ergab ebenfalls keine Anzeichen für die Erzeugung chemischer Unordnung in der Kristallstruktur durch die Bestrahlung, wie die Tab. II.6 zeigt. Das Entordnungsverhalten bei 673 K konnte nicht bestimmt werden, da wegen Untergrundartefakten des ortsempfindlichen Detektors das entsprechende Referenzspektrum unbrauchbar war und kein geeignetes anderes Referenzspektrum zur Verfügung stand.

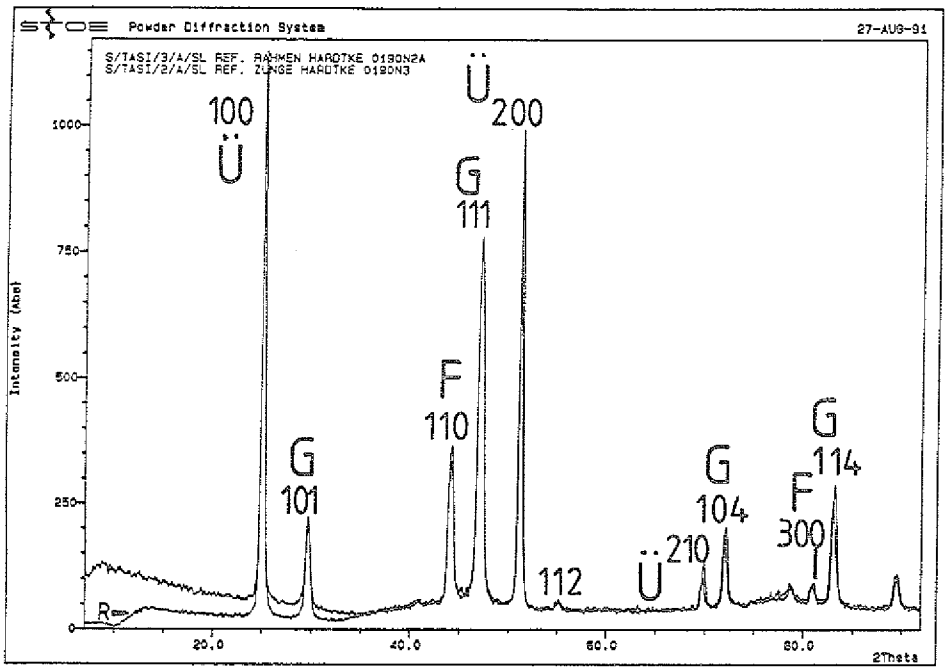
a



b



Bildunterschrift siehe nächste Seite



c

Abb. 4.13: Röntgenspektren von $TaSi_2$-Filmen nach Ge^+-Ionenbeschuß bei:

a) 343 K Bestrahlungstemperatur (5/TaSi/5)

b) 403 K Bestrahlungstemperatur (5/TaSi/3)

c) 673 K Bestrahlungstemperatur (4/TaSi/16)

Die Referenzspektren vor Bestrahlung sind mit `R` gekennzeichnet.

4.3 $MoSi_2$ unter Ge^+- Ionenbeschuß bei Raumtemperatur

4.3.1 Innere Spannungen

Das Spannungsverhalten von $MoSi_2$- Filmen unter Bestrahlung bei Raumtemperatur als Funktion der Dosis ist in Abb 4.14 dargestellt. Ein Vergleich von Abb 4.14 mit Abb 4.1 zeigt die Ähnlichkeit des Spannungverlaufes von $MoSi_2$ und $TaSi_2$ bei Raumtemperatur. Zu Beginn der Bestrahlung trat ebenfalls ein starker Spannungsabfall auf mit anfänglichen Relaxationsraten $\frac{d\sigma}{d(dpa)}$ von ca. 75 $\frac{GPa}{dpa}$. (siehe auch Tab. II.3 im Anhang II)

Bei einer Dosis von 0,03 dpa wechselte die Filmspannung das Vorzeichen, um darüber hinaus Druckspannungen aufzubauen. Das Druckspannungsmaximum

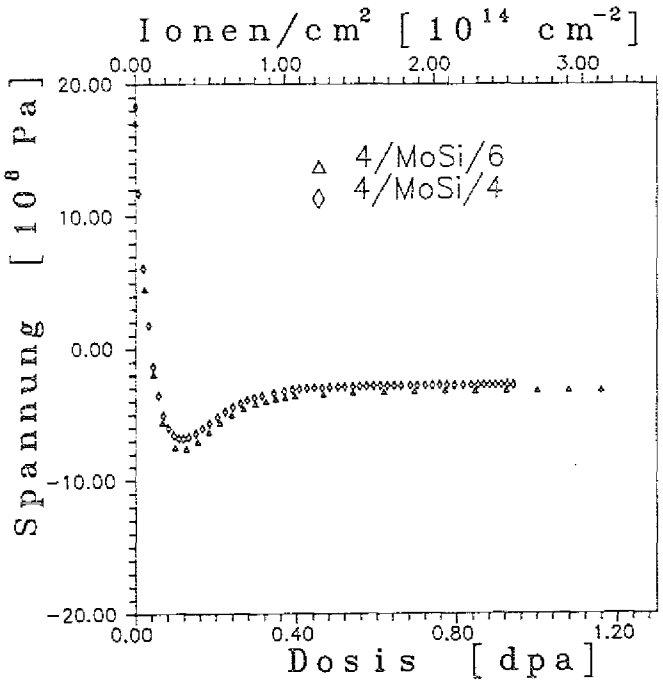
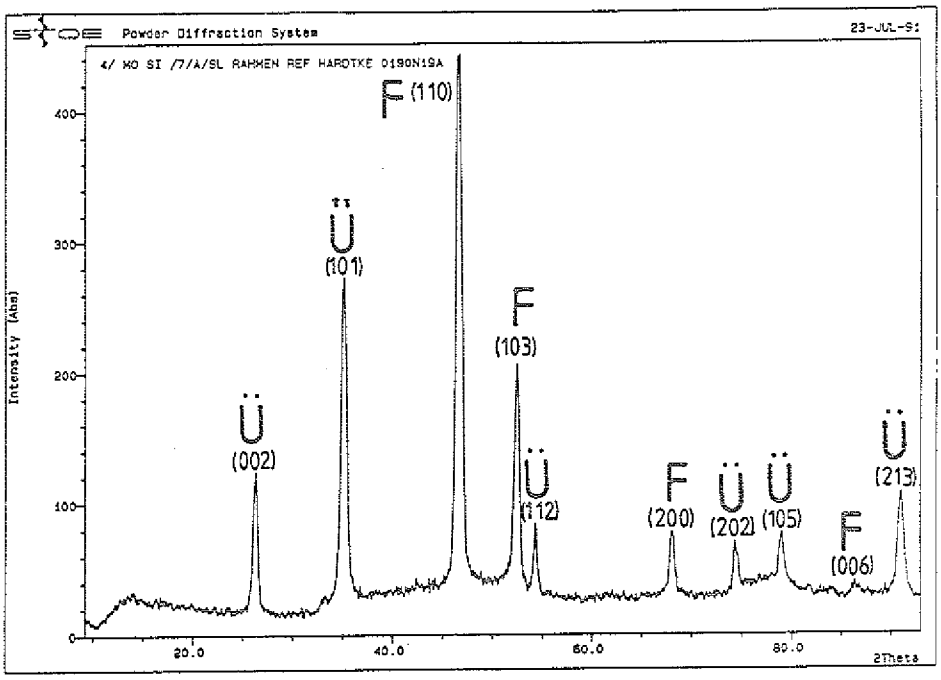


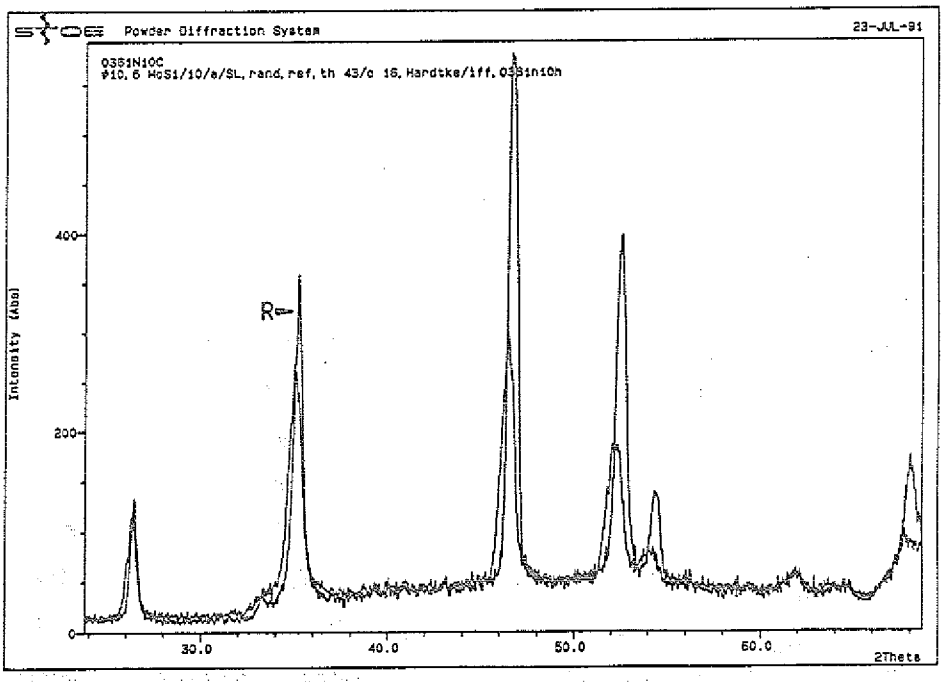
Abb. 4.14: Dosisabhängigkeit der Spannungen in $MoSi_2$-Filmen unter Ge^+-Ionenbeschuß bei Raumtemperatur.

trat bei ca. 0,1 dpa auf, mit einer Stärke um -0,7 GPa. Mit zunehmender Dosis relaxierte die Druckspannung auf einen Sättigungswert um -0,3 GPa, den sie bei ca. 0,6dpa erreichte. Dieser Zustand blieb trotz weiterer Bestrahlung konstant.

4.3.2 Röntgenstrukturanalyse

Die Ausgangsphase aller untersuchten $MoSi_2$- Filme war die tetragonale C 11- Phase, die ebenfalls in Kap. 2.1 beschrieben wurde, und deren Spektrum in Abb 4.15 gezeigt ist. Die Intensitätsskala gibt auch hier die Gesamtzahl der Ereignisse aus dem ortsempfindlichen Detektor an, die während der Meßzeit von 180 sec registriert wurden. Aus dem Vergleich des Diffraktogrammes in Abb 4.15a mit dem Pulverspektrum des tetragonalen $MoSi_2$ in Abb. 4.16 geht hervor, daß die Filme nicht texturiert waren, da die Lagen und Intensitäten beider Spektren vergleichbar sind. Die Überhöhung des (110)- Reflexes kann durch das Substrat verursacht werden, das an dieser Stelle den $MoSi_2$- Reflex mit einem eigenen Reflex überlagert.





Bildunterschrift siehe nächste Seite

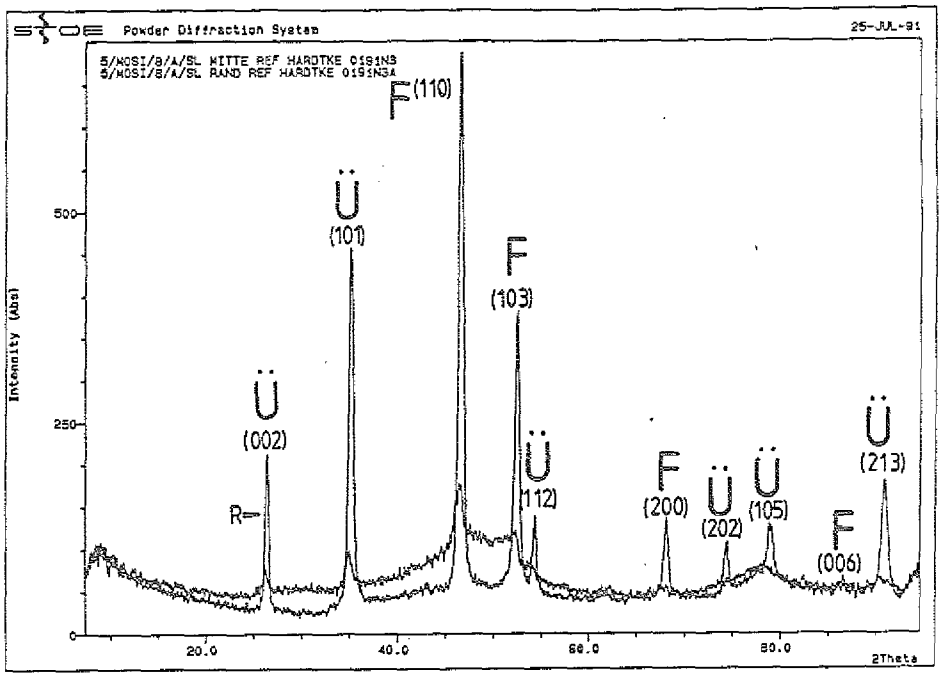


Abb. 4.15: Röntgenspektren von $MoSi_2$-Filmen unter Ge^+-Ionenbeschuß bei Raumtemperatur. Die Bezeichnungen sind der Legende zu Abb. 4.3 zu entnehmen.

a) Spektrum vor Bestrahlung, (4/MoSi/7)

b) Spektrum nach Bestrahlung mit 0,05 dpa, (6/MoSi/10)

c) Spektrum nach Bestrahlung mit 1,07 dpa, (5/MoSi/8)

Unter Bestrahlung veränderte sich die Kristallstruktur der $MoSi_2$- Filme in der in Abb. 4.15a-c gezeigten Reihenfolge. Bis zu einer Dosis von 0,05 dpa blieben die Filme überwiegend kristallin, das heißt alle Reflexe der tetragonalen $MoSi_2$- Phase waren noch meßbar, zeigten aber durch Intensitätsabnahme und Verbreiterung die Schädigung der Kristallstruktur durch die Bestrahlung an. Die Bestimmung des Entordnungsverhalten bei Raumtemperatur und kleinen Dosen bei 0,05 dpa aus den Intensitätsverhältnissen von Fundamental- und Überstrukturreflexen vor und nach Bestrahlung zeigte ebenfalls keine Anzeichen für die Erzeugung chemischer Unordnung durch die Bestrahlung, da sowohl die Fundamental- als auch die Überstrukturreflexe beidermaßen gleich abnahmen wie in Tab. II.7 gezeigt.

Da der (110) - Reflex wegen der oben erwähnten möglichen Überlagerung mit einem Substratreflex nicht zur Analyse herangezogen werden konnte,

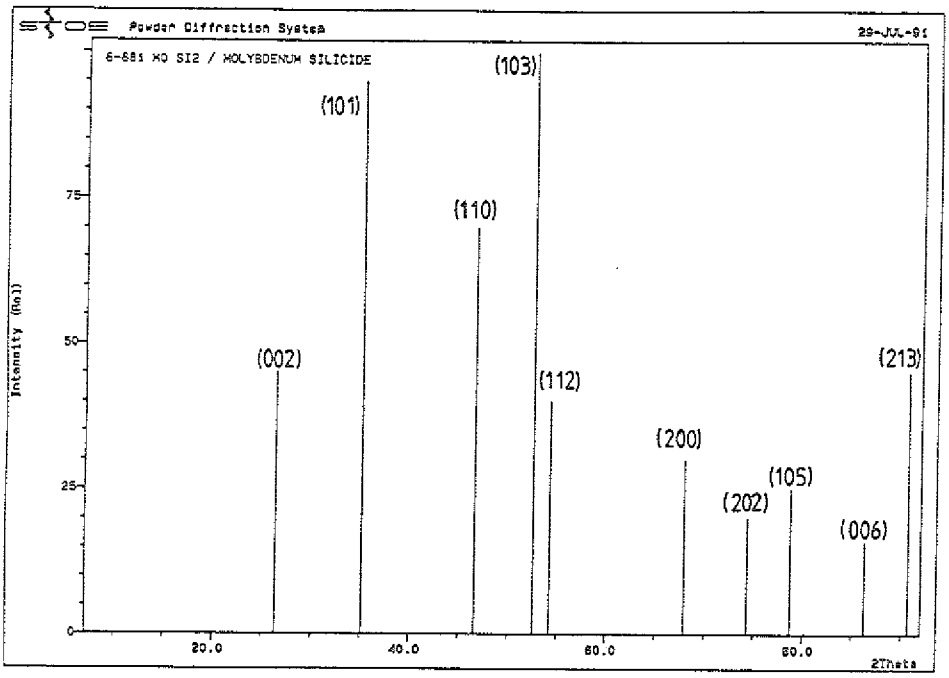


Abb. 4.16: Pulverspektrum der tetragonalen $MoSi_2$-Phase (Nr. 6-681 der JCPDS-Tabellen)

blieben nur die hinreichend intensitätsstarken Reflexe (002), (101) und (103) zur Überstrukturanalyse übrig. Die nur sehr geringfügige Abnahme des Überstrukturreflexes (002) ist nicht klar, wahrscheinlich handelt es sich um einen Artefakt.

Bei Dosen oberhalb 0,05 dpa, also in der Spannungssättigung waren die Filme nahezu amorph, wie Abb. 4.15c zeigt. Dennoch sind offenbar noch kristalline Restanteile enthalten, was durch die schwachen, aber deutlich vorhandenen Reflexe (002), (101), (110) und (103) angezeigt wird.

Bei der thermischen Rekristallisation eines zuvor durch Bestrahlung amorphisierten $MoSi_2$- Filmes beginnt sich nach einer Temperung bei 720 K, für eine Stunde die Ausgangsphase vor der Bestrahlung wieder auszubilden, wie Abb. 4.17 zeigt.

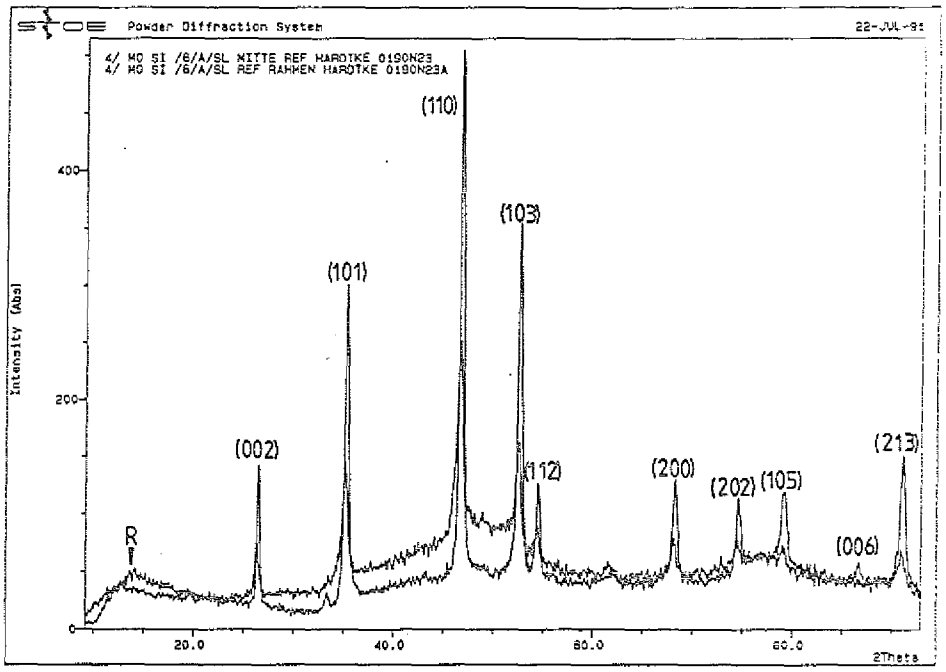


Abb. 4.17: Röntgenspektrum eines bei Raumtemperatur bis 1,07 dpa bestrahlten $MoSi_2$-Filmes nach einer Temperung bei 673 K für eine Stunde (4/MoSi/6) Das Referenzspektrum des Filmes vor Bestrahlung ist mit `R` gekennzeichnet.

4.4 $MoSi_2$ unter Ge^+- Ionenbeschuß bei höheren Temperaturen

4.4.1 Innere Spannungen

Das Verhalten der inneren Spannungen der $MoSi_2$- Filme unter Bestrahlung bei Temperaturen zwischen 343 K und 673 K ist in Abb 4.18 dargestellt. Bei 343 K Bestrahlungstemperatur gleicht der Spannungsverlauf unter Bestrahlung dem bei Raumtemperatur beobachteten. Die Relaxationsrate $\frac{d\sigma}{d(\phi t)}$ beträgt zu Beginn der Bestrahlung ca. -54 $\frac{GPa}{dpa}$ (siehe auch Tab. II.3 im Anhang II), und ist somit kleiner als der bei Raumtemperatur beobachtete Wert. Bei einer Dosis von 0,07 dpa (Raumtemperatur: ca. 0,03 dpa) wechselte die Spannung das Vorzeichen und das Maximum der Druckspannung von -0,55 GPa wurde bei 0,18 dpa erreicht (Raumtemperatur: ca. 0,1 dpa). Im Laufe weitere Bestrahlung relaxierte die Druck-

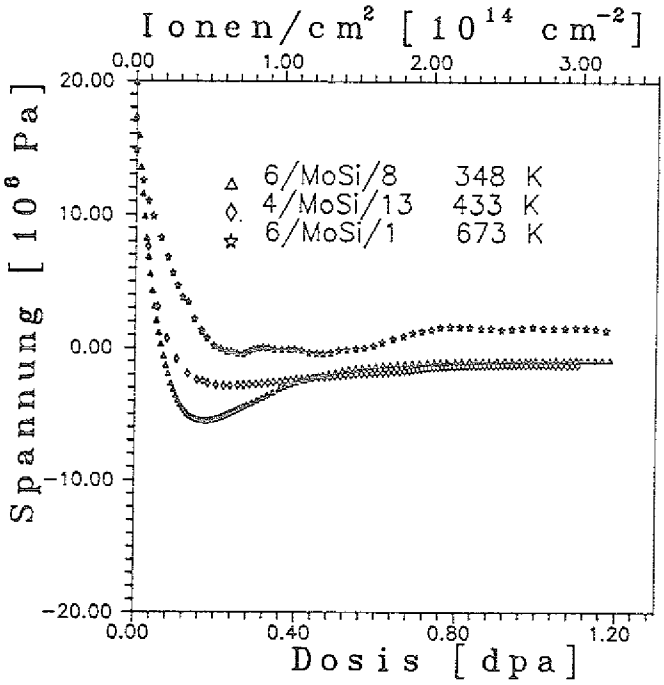


Abb. 4.18: Dosisabhängigkeit der Spannungen in $MoSi_2$-Filmen unter Ge^+-Ionenbeschuß bei höheren Bestrahlungstemperaturen.

spannung wieder, und erreicht ihren Sättigungswert von -0,1 GPa bei ca 0,7 dpa.

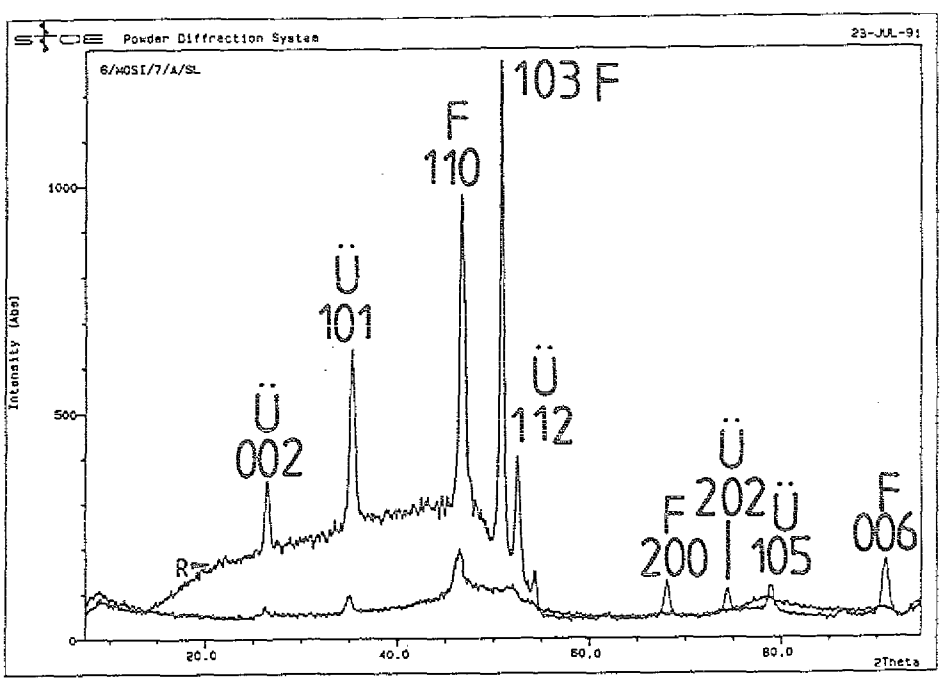
Bei 433 K Bestrahlungstemperatur relaxierte die Spannung zu Beginn der Bestrahlung mit einer Rate von $\frac{d\sigma}{d(\phi t)} = -33\ \frac{GPa}{dpa}$, was deutlich geringer als die bei Raumtemperatur oder 343 K beobachteten Werte ist. Bei 0,1 dpa wechselte die Spannung das Vorzeichen und stieg im Druckspannungsbereich bis auf - 0,3 GPa an, die bei etwa 0,23 dpa erreicht wurden. Mit weiterer Bestrahlung relaxierte die Spannung wieder geringfügig von - 0,3 GPa auf einen Sättigungswert von - 0,1 GPa, der oberhalb von 1 dpa erreicht wurde. Bei 673 K Bestrahlungstemperatur sank die Spannung unter Bestrahlung mit einer anfänglichen Relaxtionsrate von ca. - 11 $\frac{GPa}{dpa}$ asymptotisch auf einen nahezu spannungsfreien Zustand, der bei ca. 0,23 dpa erreicht wurde.

4.4.2 Röntgenstrukturanalyse

Die Röntgenspektren der bei den Temperaturen 343 K, 433 K, und 673 K bestrahlten $MoSi_2$- Filme zeigt Abb. 4.19 a-c.

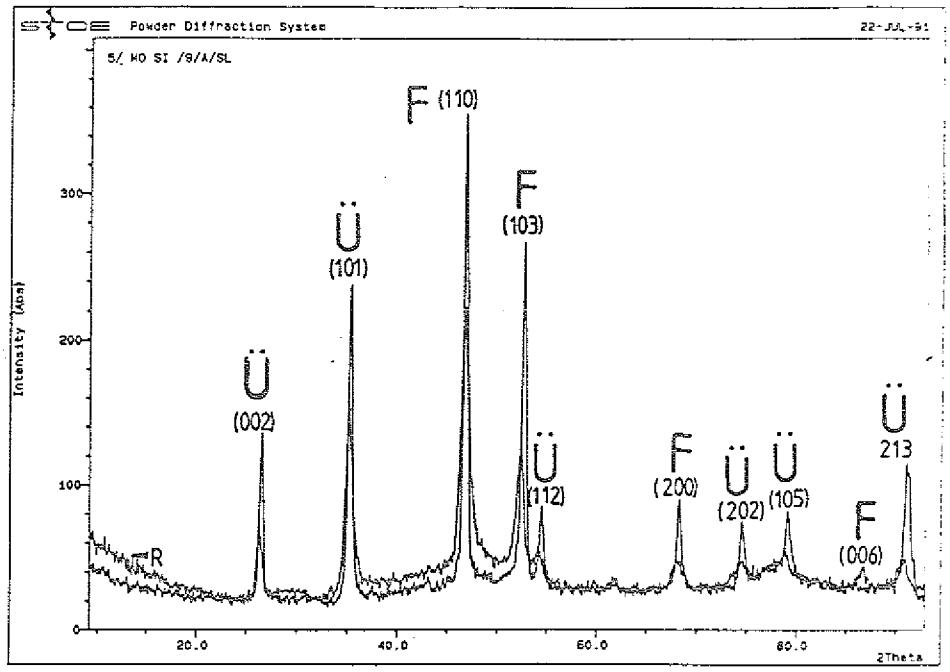
Bei 343 K Bestrahlungstemperatur ist der $MoSi_2$- Film nach 3 dpa nahezu amorph, das Spektrum ist vergleichbar mit der Raumtemperaturbestrahlung (Abb. 4.15c). Mit steigender Bestrahlungstemperatur nimmt die Gitterschädigung ab, wie an Abb. 4.19b und c erkennbar. Der bei 433 K Bestrahlungstemperatur noch erkennbare erhöhte Untergrund zwischen $2\theta = 40^\circ$ und $2\theta = 60^\circ$, der die eventuelle Existenz der amorphen Phase andeutet, ist bei 673 K nicht mehr erkennbar, das Spektrum des bei 673 K mit 4 dpa bestrahlten Filmes unterscheidet sich kaum von dem Spektrum desselben Filmes vor der Bestrahlung, die Existenz geringer amorpher Volumenbruchteile kann aber wegen der Nachweisgrenze des Diffraktometers für Fremdphasen trotzdem nicht ausgeschlossen werden.

Die Ermittlung des Entordnungsverhaltens bei 433 K und 673 K ergab keine Anzeichen für die Erzeugung chemischer Unordnung durch die Bestrahlung, da, wie Tab. II.8 zeigt, kein Unterschied in den Intensitätsverlusten von Fundamental- und Überstrukturreflexen vor und nach der Bestrahlung meßbar war.

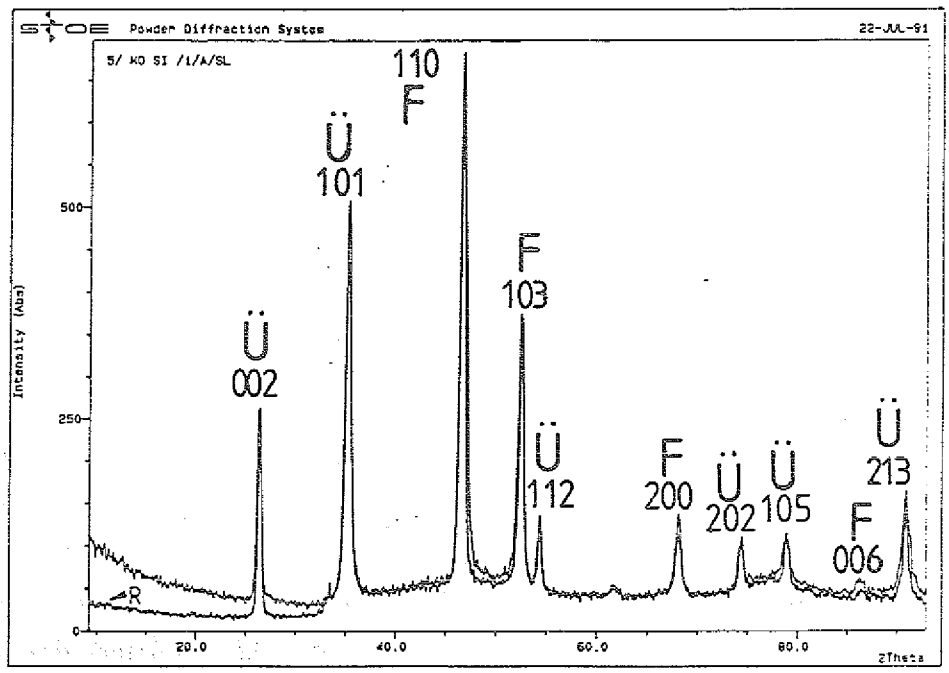


a

Bildunterschrift siehe nächste Seite



b



c

Abb. 4.19: Röntgenspektren von $MoSi_2$-Filmen nach Ge^+-Ionenbeschuß bei:
a) 348 K Bestrahlungstemperatur (6/MoSi/7). Der stark überhöhte Untergrund im kristallinen Spektrum ist ein fakt des Detektors.
b) 433 K Bestrahlungstemperatur (5/MoSi/9)
c) 668 K Bestrahlungstemperatur (5/MoSi/1)

5. Diskussion

5.1 Bestrahlung bei Raumtemperatur

5.1.1 Zusammenfassung der experimentellen Ergebnisse

Die Röntgenspektren aller bei Raumtemperatur bestrahlten $TaSi_2$- und $MoSi_2$- Filme zeigen übereinstimmend bestrahlungsinduzierte Amorphisierung der Filme an. Dabei wächst der Volumenbruchteil der amorphen Phase stetig mit der Dosis. Bei ca. 0,1 dpa existieren die kristalline und die amorphe Phase noch nebeneinander, oberhalb von 0,7 dpa ist jedoch nur noch die amorphe Phase vorhanden. Aus den in Kap. 4 dargelegten Analysen zum Verhalten der Überstrukturreflexe unter Bestrahlung folgt, daß im Silizidgitter keine oder nur geringfügige chemische Unordnung, als der Amorphisierung vorauseilend, durch die Bestrahlung erzeugt wird. Dies deutet auf direkte Amorphisierung hin, das heißt innerhalb des Volumens einer genügend großen Stoßkaskade bleibt nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur die metastabile amorphe Phase zurück. Die stetige, mit der Dosis wachsende Amorphisierung ist dann als fortlaufende Summation über alle erzeugten amorphen Volumina zu verstehen.

Der elektrische Widerstand der $TaSi_2$- Filme unter Bestrahlung wächst mit der Dosis zunächst linear an und zeigt dann ein Sättigungsverhalten bei völliger Amorphisierung des Filmes.

Die Spannungen in $TaSi_2$- und $MoSi_2$- Filmen unter Bestrahlung als Funktion der Dosis zeigten ein vollkommen anderes Verhalten und erfordern zu ihrer Deutung die Annahme zweier verschiedener Prozesse. Durch den ersten Prozess werden Gebiete mit lokaler Gitteraufweitung erzeugt. Dies führt zunächst zu einem Abbau der Anfangszugspannungen und später werden sogar Druckspannungen erzeugt. Ab Dosen von ca. 0,1 dpa gewinnt der zweite Prozess an Bedeutung, der die bis dahin ausgebildeten Druckspannungen teilweise wieder abbaut. Zur Erklärung des beobachtenen Verlaufes bedarf es somit eines Modells, das einen bei kleinen Dosen volumenaufweitenden Prozess und einen bei größeren Dosen rückläufigen Prozess miteinander verbindet.

5.1.2 Modellbeschreibung

Der beobachtete Spannungs- und Widerstandsverlauf unter Bestrahlung kann mit dem nachstehend beschriebenen Modell erklärt werden. Es unterscheidet zwei amorphe Bereiche, den sogenannten primär amorphen, der durch den Beschuß in jungfräulich kristallinem Material ensteht und den sekundär amorphen Bereich, der bei weiterem Beschuß durch Überlapp primär amorpher Gebiete ensteht (Abb. 5.1). Zunächst sollen die bei der primären Amorphisierung ablaufenden Vorgänge und ihre Auswirkungen untersucht werden.

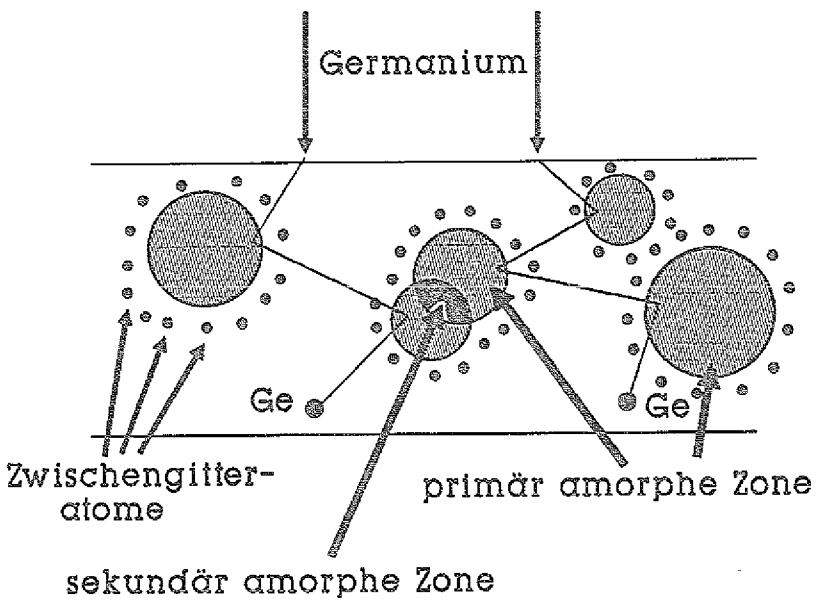


Abb. 5.1: Schematische Darstellung der Erzeugung primär und sekundär amorpher Zonen in den Kaskadengebieten.

a) Primäre Defekterzeugung in kristallinem Silizid

Wie in Kap. 2.3 beschrieben, erzeugt jedes implantierte Ge^+- Ion Gebilde, die als thermisch hochangeregte Schmelze mit einer Temperatur von einigen tausend Grad angesehen werden können. Aufgrund der schnellen Abkühlung mit Raten von ca. 10^{15} K/sec können sich die Atome in der verbleibenden Zeit von ca. 10^{-12} bis 10^{-11} sec nicht mehr in der komplizierten Gitterstruktur der Silizide anordnen. Daher geht das Kaskadenvolumen in den amorphen Zustand über, der bei Raumtemperatur erhalten bleibt. Zusätzlich werden aus dem komprimierten Randgebiet um den Kaskadenkern z.B. durch Ersetzungsstoßfolgen Zwischengitteratome ins umliegende Gitter transportiert. Die dazugehörigen Leerstellen, die mit den Zwischengitteratomen die Frenkelpaare bilden, befinden sich als freies Volumen in den amorphen Kaskadenkernen.

Der elektrische Widerstand setzt sich nun aus Beiträgen von den amorphen Zonen und den Zwischengitteratomen zusammen:

$$\left.\frac{d\rho}{d(\Phi t)}\right|_0 = n_a\ (\rho_{ap} - \rho_c) + \xi\ \rho_{FD} \qquad (5.1)$$

wobei n_a die Zahl der pro Verlagerung vom kristallinen in den amorphen Zustand überführten Atome ist, und $(\rho_{ap} - \rho_c)$ der Widerstandszuwachs einer amorphen Zone, geteilt durch die in ihr enthaltene Zahl von Atomen ist. ρ_{FP} ist der Widerstandsbeitrag eines einzelnen Frenkelpaares und ξ die sog. 'Effektivität', das heißt die Zahl der pro Verlagerung überlebenden Frenkeldefekte (typischerweise bei Metallen 0,3). Φt ist die Dosis in dpa.

Das Spannungsverhalten bei der Umwandlung von kristallinem in primär amorphes Material wird durch einen volumenaufweitenden Prozess beherrscht. (Kriechen als Ursache der Spannungsrelaxation scheidet aus, da die Defekte bei Zimmertemperatur nicht genügend beweglich sind . Außerdem ist Kriechen per definitionem nur in der Lage, vorhandene Spannungen abzubauen, aber keine neuen zu erzeugen.) Es gibt wieder zwei Ursachen für eine Volumenaufweitung des Silizidgitters unter Bestrahlung: die Erzeugung von amorphen Zonen und von Frenkeldefekten. Die relative Volumenaufweitung Δ des Filmes pro dpa ist:

$$\left.\frac{d\Delta}{d(\Phi t)}\right|_0 = -\left(n_a\ \Delta_{c\to ap}\right) + \xi\ \Delta_{FD} \qquad (5.2)$$

wobei $\Delta_{c\to ap}$ der relative Volumenzuwachs pro Atom beim Übergang vom kristallinen in den amorphen Zustand und Δ_{FD} die Volumenaufweitung pro Frenkeldefekt in Einheiten des Atomvolumens ist. Δ_{FD} ist im wesentlichen durch die lokale Gitteraufweitung um das ZGA bestimmt und beträgt in Metallen typischerweise 1 bis 2 Atomvolumina.

Die Druckspannungserzeugung beim Übergang von der kristallinen Phase in die primär amorphe Phase lautet dann:

$$\left.\frac{d\sigma}{d(\Phi t)}\right|_0 = -E_c^*\ \frac{1}{3}\ \frac{d\Delta}{d(\Phi t)} \qquad (5.3)$$

b) Implantation in amorphem Silizid.

Sobald genügend primär amorphe Zonen im Film vorhanden sind, die getroffen werden können, gewinnt das Wachstum der sekundär amorphen Zonen an Bedeutung (Abb. 5.1). Dabei werden bereits in der kristallinen Matrix

bestehende Frenkeldefekte in den neu entstehenden amorphen Zonen resorbiert. Die relative Änderung des Widerstandes mit der Dosis lautet dann:

$$\frac{\Delta\rho(\Phi t)}{\rho_0} = f_p(\Phi t)\,\frac{\left[(\rho_{ap} - \rho_c) + \frac{\xi}{n_a}\rho_{FP}\right]}{\rho_0} + f_s(\Phi t)\,\frac{(\rho_{as} - \rho_c)}{\rho_0} \qquad (5.4)$$

Dabei sind f_p und f_s die bei der Dosis Φt im Kristall nebeneinander vorhandenen Volumenbruchteile der primär bzw. sekundär amorphen Phase und $\frac{(\rho_{as} - \rho_c)}{\rho_0}$ ist die relative Widerstandsänderung der sekundär amorphen Zonen gegenüber der kristallinen Matrix. Man kann nun die Gl. 5.4 umschreiben zu:

$$\frac{\Delta\rho}{\rho_0} = (f_p + f_s)\,\frac{(\rho_{as} - \rho_c)}{\rho_0} + f_p\,\frac{(\rho_{ap} - \rho_{as}) + \frac{\xi}{n_a}\rho_{FD}}{\rho_0} \qquad (5.5)$$

Bei der Spannung σ erstreckt sich die Wirkung der sekundär amorphen Zonen auf zwei Effekte:

1) Die elastischen Konstanten der Filme werden mit wachsendem Volumenanteil $(f_p + f_s)$ an amorphem Materials verändert. Aus der Literatur (Künzi) ist bekannt, daß die Elastizitätsmoduln von vielen Metallgläsern durchschnittlich um 25% kleiner sind, als die Moduln der entsprechenden kristallinen Legierungen. Eine kontinuierliche Abnahme der Elastizitätsmoduln der Silizide unter Bestrahlung, die sich auch in einer Spannungsrelaxation äußern würde, ist daher zu erwarten. Sie wird durch

$$E^*(\Phi t) = E_c^*\left[(1 - (f_p + f_s))\,\frac{E_c^* - E_a^*}{E_c^*}\right] \qquad (5.6)$$

beschrieben, wobei E_a^* der Elastizitätsmodul des amorphen Materials ist.

2) Durch das Wachstum der amorphen Phase werden in zunehmendem Maße Frenkeldefekte in der kristallinen Matrix vom freien Volumen der neu gebildeten amorphen Phase resorbiert, und dadurch ihr Beitrag zur Volumenaufweitung wieder aufgehoben (siehe Abb. 5.1) Weiterhin ist aus der Literatur bekannt, daß amorphe Materialien, die bei Temperaturen unterhalb der Rekristallisationstemperatur geglüht werden, vielfältige Relaxationen mechanischer und magnetischer Eigenschaften zeigen. Dabei wird unter ande-

rem auch eine Verdichtung der amorphen Phase beobachtet (Künzi). Es ist daher nicht auszuschließen, daß auch in primär amorphen Gebieten durch weitere Stoßkaskaden eine Verdichtung ausgelöst werden kann, zumal ein solche Effekt bereits an metallischen Gläsern beobachtet wurde (Hou et al.). Die relative Volumenaufweitung als Funktion der Dosis lautet also:

$$\Delta(\Phi t) = \left[f_p(\Phi t) \left(\Delta_{c\to ap} + \frac{\xi}{n_a} \Delta_{FP}\right) + f_s(\Phi t)\, \Delta_{c\to as} \right] \qquad (5.7)$$

wobei $\Delta_{c\to as}$ der relative Volumenzuwachs beim Übergang vom kristallinen Zustand in den sekundär amorphen Zustand ist. Die Dehnung des Filmes lautet dann:

$$\varepsilon(\Phi t) = \left\{ \frac{\sigma_0}{E_c^*} - \frac{1}{3} \left[f_p \left(\Delta_{c\to ap} + \frac{\xi}{n_a} \Delta_{FP}\right) + f_s\, \Delta_{c\to as} \right] \right\} \qquad (5.8)$$

Das Produkt aus Elasitzitätsmodul $E^*(\Phi t)$ und Dehnung $\varepsilon(\Phi t)$ ergibt die Spannung als Funktion der Dosis.

$$\sigma(\Phi t) = E^*(\Phi t)\, \varepsilon(\Phi t) \qquad (5.9)$$

Das Wachstum von $f_p(\Phi t)$ und $f_s(\Phi t)$ als Funktion der Dosis wird durch die beiden Differentialgleichungen:

$$\frac{df_p(\Phi t)}{d(\Phi t)} = (1 - f_p - f_s)\, n_{ap} - f_s\, n_{as} \qquad (5.10)$$

$$\frac{df_s(\Phi t)}{d(\Phi t)} = f_p\, n_{as} \qquad (5.11)$$

beschrieben, wobei n_{ap} der primär amorphisierte Volumenbruchteil pro dpa in der Probe ist, oder, anders ausgedrückt, die Zahl der pro Verlagerung vom kristallinen in den amorphen Zustand überführten Atome ist. n_{as} ist dann entsprechend die Zahl der pro Verlagerung vom primär amorphen in den sekundär amorphen Zustand überführten Atome. Die Lösungen der beiden Differentialgleichungen lauten:

$$f_p = \frac{n_{ap}}{n_{ap} - n_{as}} \left(\exp(-n_{as}\Phi t) - \exp(-n_{ap}\Phi t) \right) \qquad (5.12)$$

$$f_s = -\frac{n_{ap}}{n_{ap} - n_{as}} \exp(-n_{as}\Phi t) + \frac{n_{as}}{n_{ap} - n_{as}} \exp(-n_{ap}\Phi t) \qquad (5.13)$$

Falls n_{ap} und n_{as} in erster Näherung gleich sind, kann man Gl.5.12 und 5.13 nach $(n_{as} - n_{ap})$ entwickeln und erhält daraus:

$$f_p = n_a \Phi t \exp(-n_a \Phi t) \tag{5.14}$$

$$f_s = 1 - (1 + n_a \Phi t) \exp(-n_a \Phi t) \tag{5.15}$$

Die Addition beider Volumenbruchteile ergibt:

$$f_p + f_s = 1 - \exp(-n_a \Phi t) \tag{5.16}$$

In Abb. 5.2 sind f_p und $(f_p + f_s)$ als Funktion der Dosis dargestellt.

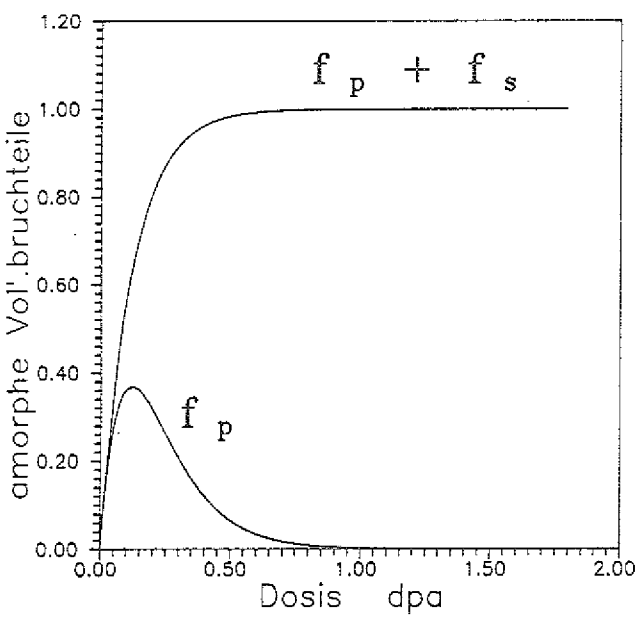


Abb. 5.2: Darstellung des Wachstums der amorphen Volumenbruchteile $f_p(\Phi t)$ und $(f_p(\Phi t) + f_s(\Phi t))$ als Funktion der Dosis.

5.1.3 Anpassung des Modells an die Meßdaten.

Im folgenden werden die in dem vorgestellten Modell enthaltenen Parameter an die Meßkurven angepaßt.

Die Anpassung der relative Widerstandsänderung $\frac{\Delta\rho(\Phi t)}{\rho_0}$ verwendet die Parameter:

$$n_a, \quad \frac{(\rho_{as} - \rho_c)}{\rho_0} \quad \text{und} \quad \frac{(\rho_{ap} - \rho_{as}) + \frac{\xi}{n_a}\rho_{FD}}{\rho_0}. \tag{5.17}$$

Für $\Phi t \to 0$ ist f_s in erster Näherung Null und f_p kann durch Entwicklung der Exponentialfunktion nach kleinen Φt linearisiert werden:

$$f_p = n_a \Phi t \tag{5.18}$$

Einsetzen von Gl. 5.18 in Gl 5.5 und differenzieren nach Φt ergibt die Anfangssteigung zu Beginn der Bestrahlung:

$$\left.\frac{d}{d(\Phi t)}\frac{\Delta\rho}{\rho_0}\right|_0 \cong n_a\left(\frac{(\rho_{as} - \rho_c)}{\rho_0} + \frac{(\rho_{ap} - \rho_{as}) + \frac{\xi}{n_a}\rho_{FD}}{\rho_0}\right) \tag{5.19}$$

Aus dem Sättigungswert ($f_p = 0$ und $f_s = 1$) der relativen Widerstandserhöhung erhält man (Gl. 5.5):

$$\left.\frac{\Delta\rho}{\rho_0}\right|_{\text{Sättigung}} = \frac{(\rho_{as} - \rho_c)}{\rho_0} \tag{5.20}$$

In Tab. 5.1 sind die aus den Anpassungen von Gl. 5.18 an die Meßdaten ermittelten Größen der relativen Widerstandserhöhung, sortiert nach der Probenkennung für $TaSi_2$, aufgelistet und Abb. 5.3 zeigt entsprechend die Übereinstimmung von Modellrechnung (ausgezogene Linie) und Meßdaten (Punkte) für die in Tab. 1 angegeben Größen.

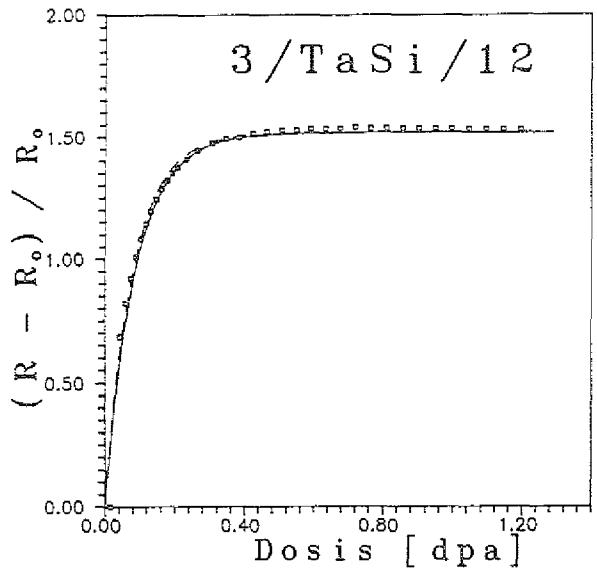
Proben-nummer	n_a $[dpa^{-1}]$	$\frac{(\rho_{as} - \rho_c)}{\rho_0}$	$\frac{(\rho_{ap} - \rho_{as}) + \frac{\xi}{n_a}\rho_{FD}}{(\rho_{as} - \rho_c)}$
4/TaSi/7	14,29	1,6	0,22
4/TaSi/8	18,26	1,53	0,00
4/TaSi/9	14,28	1,4	0,21
3/TaSi/12	12,14	1,53	-0,21
Mittelwert	14,7 ± 3,3	1,51 ± 0,2	0,055 ± 0,16
5/TaSi/5 343 K	14,29	1,55	0,00

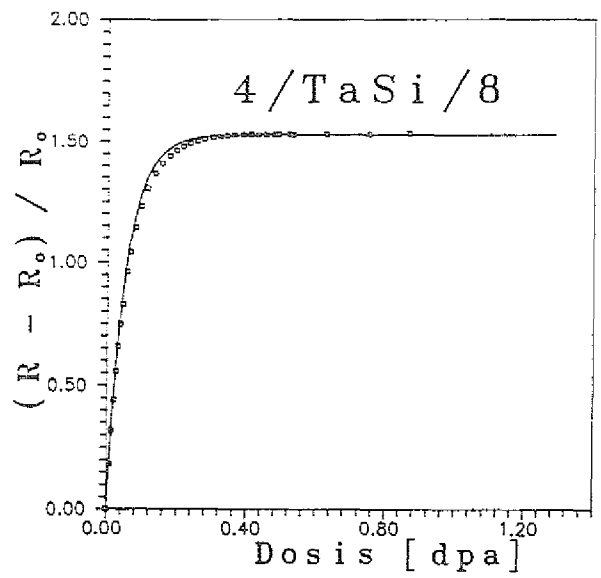
Tab. 5.1: Ergebnisse der Anpassung des Modells an die Meßdaten der Widerstandserhöhung in $TaSi_2$- Filmen unter Germaniumbestrahlung bei Raumtemperatur.

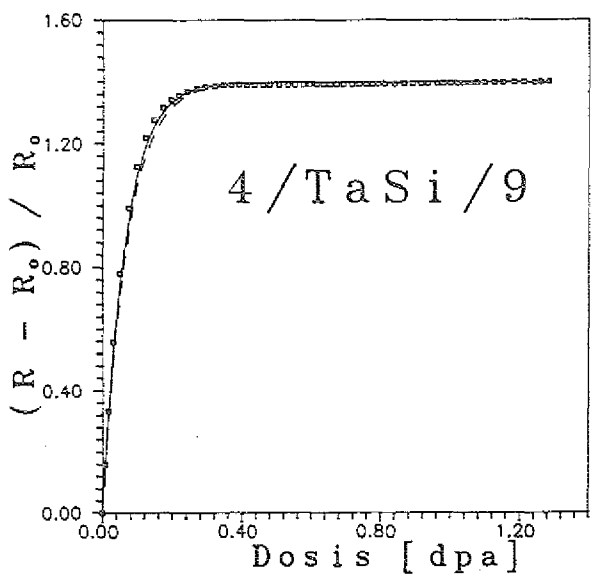
Wie aus Tab. 5.1 folgt , ist der Widerstandsbeitrag $(\rho_{ap}-\rho_{as}) + \frac{\xi}{n_a}\rho_{FD}$ klein gegen den Beitrag $(\rho_{as}-\rho_c)$. Unter der physikalisch sinnvollen Annahme, daß die spezifischen Widerstände von primär und sekundär amorphen Gebieten sich nicht stark unterscheiden, ist der Beitrag der Frenkeldefekte zum spezifischen Widerstand also nur eine kleine Korrektur. Daher kann man in erster Näherung den Widerstand auch mit einer Exponentialfunktion in der Form:

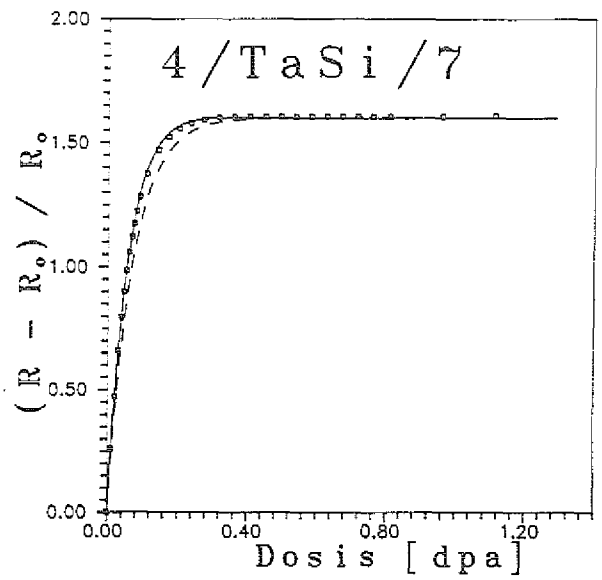
$$\frac{\Delta\rho(\Phi t)}{\rho_0} = \left(\frac{\Delta\rho}{\rho_0}\right)(f_p + f_s) \qquad (5.21)$$

darstellen, wobei man die in Abb. 5.3 gestrichelt gezeichneten Anpassungskurven erhält. Der Vergleich mit der ausgezogenen Kurve, in der der Beitrag der Frenkeldefekte und des Überganges vom primär in das sekundär amorphe Gebiet enthalten ist, zeigt, daß der Wert dieses Beitrages innerhalb der Probenvariation liegt und daher berechtigterweise in erster Näherung vernachlässigt werden kann.









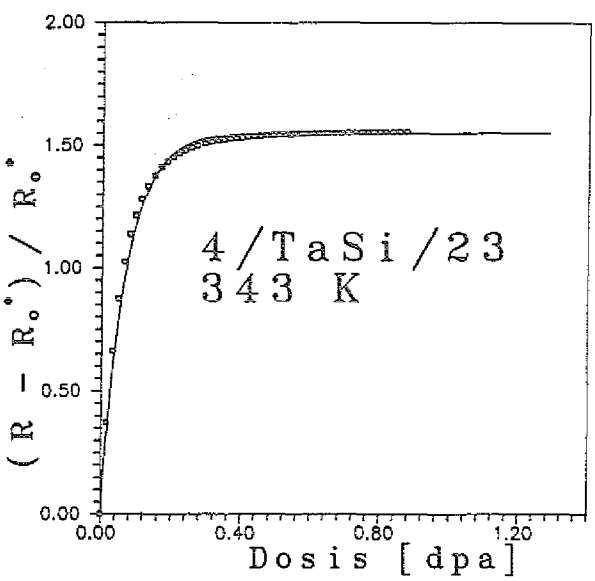


Abb. 5.3: Vergleich von Modellrechnung (durchgezogene Linie) und Meßdaten (Punkte) der Widerstandsmessungen an $TaSi_2$ unter Ge^+-Ionenbeschuß bei Verwendung der in Tab. 5.1 angegebenen Parameter. Die durchgezogene Linie zeigt die Anpassung nach Gl. 5.5, die gestrichelte Linie zeigt die Anpassung nach Gl. 5.21.

Die Spannung $\sigma(\Phi t)$ enthält die vier Parameter:

$$n_a, \quad \frac{E_a^* - E_c^*}{E_c^*}, \quad (\Delta_{c\to ap} + \frac{\xi}{n_a}\Delta_{FP}) \quad \text{und} \quad \Delta_{c\to as} \tag{5.22}$$

Für kleine Dosen um 0.01 dpa kann man f_p ebenfalls in linearer Näherung ansetzen und erhält dann aus der Anfangssteigung der Spannung:

$$\frac{d\sigma}{d(\Phi t)} = n_a \left[\sigma_0 \frac{E_a^* - E_c^*}{E_c^*} - \frac{1}{3} E_c^* (\Delta_{c\to ap} + \frac{\xi}{n_a}\Delta_{FP})\right] \tag{5.23}$$

Der Sättigungswert ($f_p = 0$ und $f_s = 1$) ergibt:

$$\sigma(\Phi t)\Big|_{\text{Sättigung}} = E_a^* \left[\frac{\sigma_0}{E_c^*} - \frac{1}{3}\Delta_{c\to as}\right] \tag{5.24}$$

Da somit zwei Bestimmungsgleichungen Gl.5.23 und 5.24 für die vier Parameter vorhanden sind, kann man n_a und $\frac{E_a^* - E_c^*}{E_c^*}$ frei wählen, die Größen $(\Delta_{c\to ap} + \frac{\xi}{n_a}\Delta_{FP})$ und $\Delta_{c\to as}$ sind dann aus den Anfangssteigungen und den Sättigungswerten nach der entsprechenden Wahl für n_a und $\frac{E_a^* - E_c^*}{E_c^*}$ bestimmbar. Tab. 5.2 und 5.3 zeigen die aus den Anpassungen von Gl 5.9 an die Meßdaten ermittelten Größen des Spannungsverhaltens unter Bestrahlung für $TaSi_2$ und $MoSi_2$. Abb. 5.4 zeigt dazu die entsprechenden Meß- und Modellkurven.

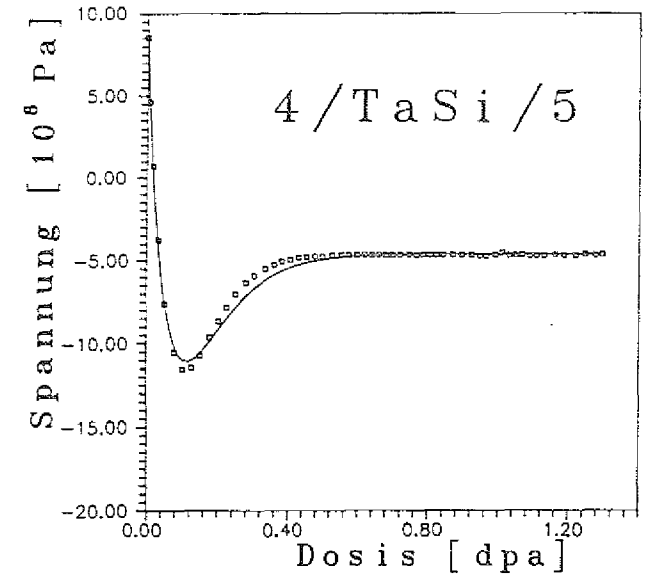
Aus früheren Bestrahlungen von $TaSi_2$- Filme auf Siliziumsubstraten mit Deuteriumionen (Hardtke et al.) ist außerdem das Verhalten der Filmspannung unter Bestrahlung mit leichten Ionen bekannt, und kann mit dem hier diskutierten Modell ebenfalls angepaßt werden. Man erhält aus der Anpassung des Modells an die Meßkurve (Abb. 5.5) die in Tab. 5.4 angegebenen Größen.

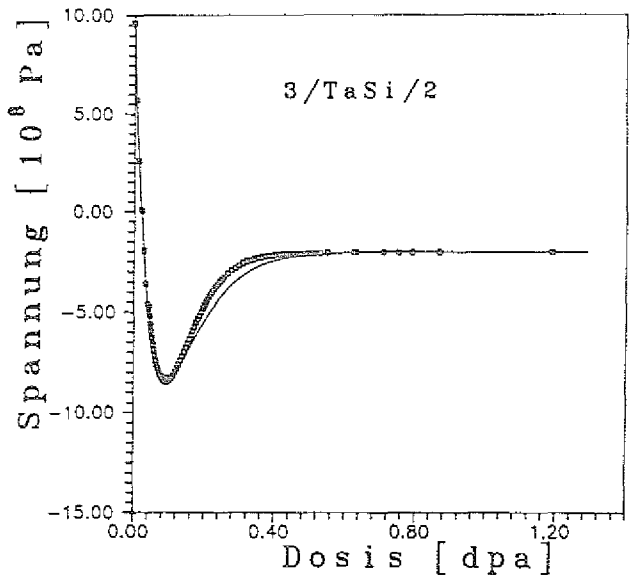
Proben-nummer	σ_0 [GPa]	n_a [dpa^{-1}]	$\frac{E_c^* - E_a^*}{E_c^*}$	$(\Delta_{c\to ap} + \frac{\xi}{n_a}\Delta_{FP})$	$\Delta_{c\to as}$
4/TaSi/1	0,88	11,86	0,12	0,032	0.011
4/TaSi/3	0,82	13,57	0,12	0,028	0,009
4/TaSi/5	0,85	12,14	0,12	0,038	0,012
3/TaSi/2	0,96	14,29	0,12	0,034	0,01
Mittelwert	----	12,97 ± 1	0,12	0,033 ± 0,003	0,011 ± 0,0011
5/TaSi/5 (343 K)	1,2	10	0,12	0,044	0,013

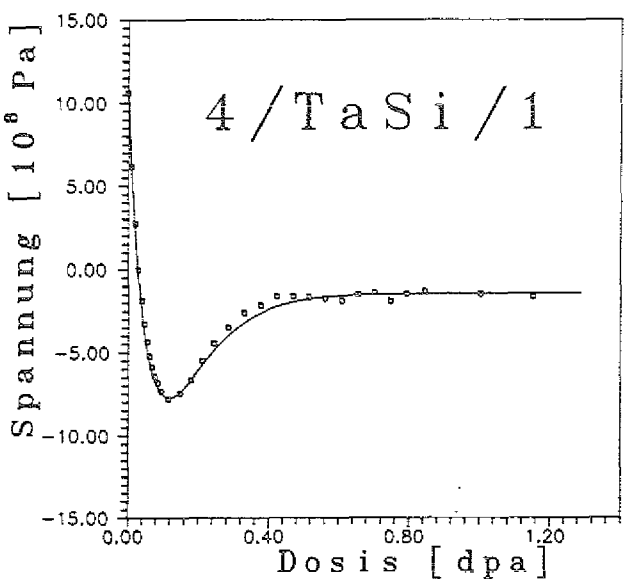
Tab. 5.2: Ergebnisse der Anpassung des Modells an die Meßdaten der Spannung in $TaSi_2$- Filmen unter Germaniumbestrahlung bei Raumtemperatur.

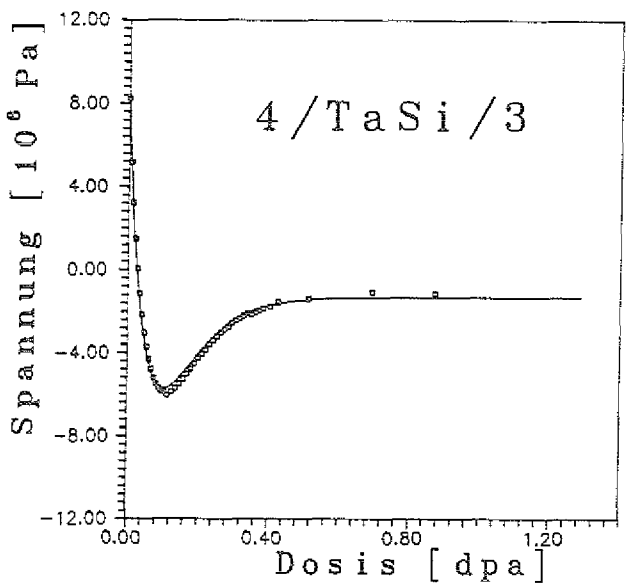
Proben-nummer	σ_0 [GPa]	n_a [dpa^{-1}]	$\frac{E_c^* - E_a^*}{E_c^*}$	$(\Delta_{c\to ap} + \frac{\xi}{n_a}\Delta_{FP})$	$\Delta_{c\to as}$
4/MoSi/4	1,83	15,38	0,09	0,0316	0,0139
4/MoSi/6	1,7	14,92	0,09	0,0313	0,0133
Mittelwert	---	15,15	0,09	0,0315	0,0136
6/MoSi/8 (348 K)	2	9,71	0,09	0,0324	0,0136

Tab. 5.3: Ergebnisse der Anpassung des Modells an die Meßdaten der Spannung in $MoSi_2$- Filmen unter Germaniumbestrahlung bei Raumtemperatur.









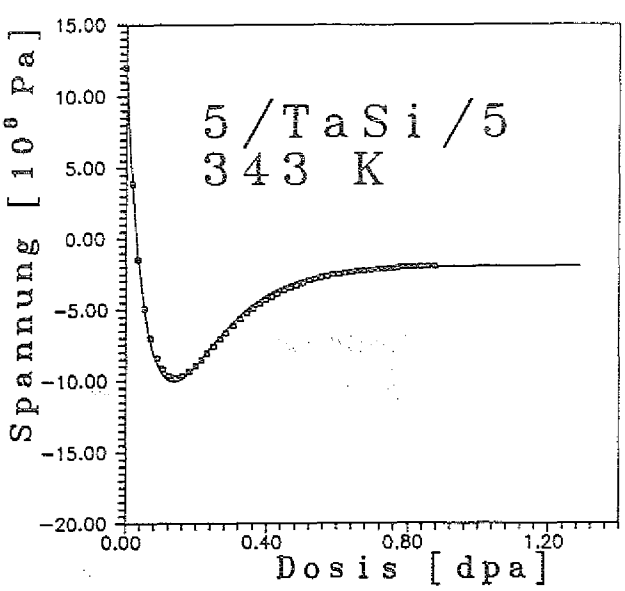
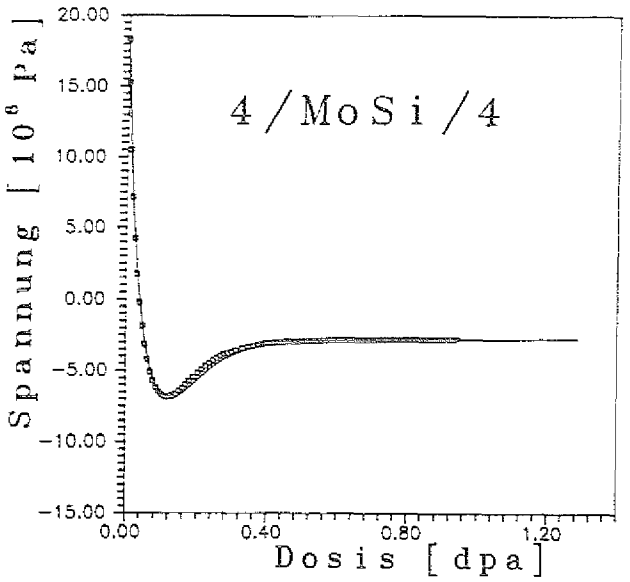


Abb. 5.4: a) Vergleich von Modellrechnung (durchgezogene Linie) und Meßdaten (Punkte)der Spannungmessungen an $TaSi_2$ unter Ge^+-Ionenbeschuß bei Verwendung der in Tab. 5.2 angegebenen Parameter.



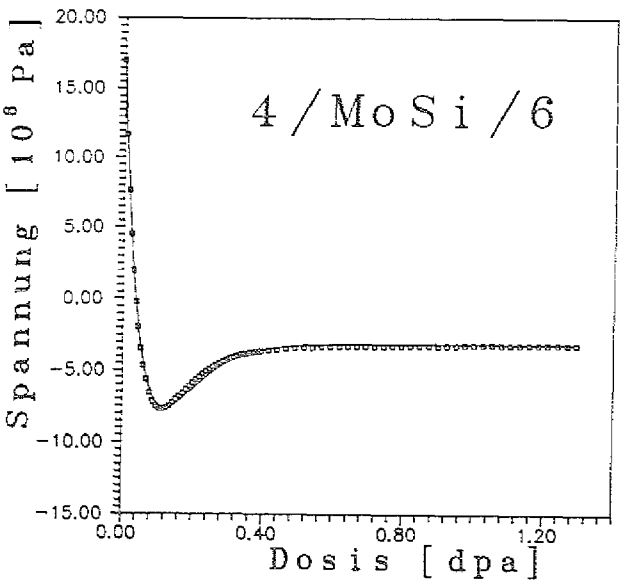


Abb. 5.4: b) Vergleich von Modellrechnung (durchgezogene Linie) und Meßdaten (Punkte) der Spannungsmessung an $MoSi_2$ unter Ge^+-Ionenbeschuß bei Verwendung der in Tab. 5.3 angegebene Parameter.

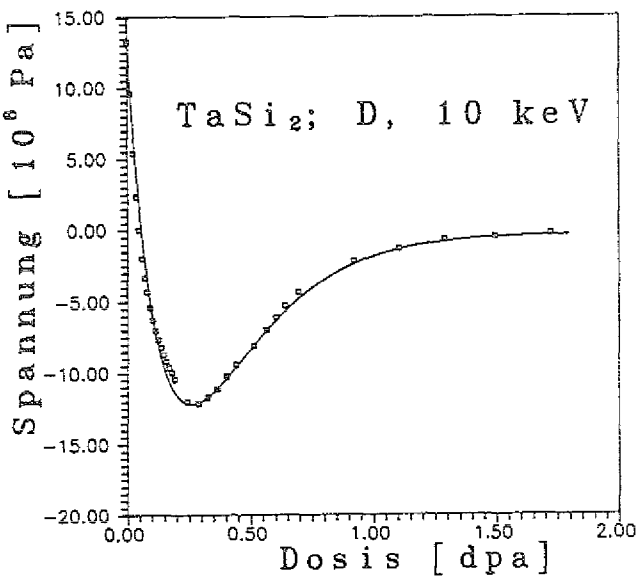


Abb. 5.5: Vergleich von Modellrechnung (durchgezogenen Linie) mit der Spannungsmessung an $TaSi_2$-Filmen unter D_2^+-Ionenbeschuß bei Raumtemperatur unter Verwendung der in Tab. 5.4 angegebenen Parameter.

σ_0 [GPa]	n_a	$\frac{E_c^* - E_a^*}{E_c^*}$	$(\Delta_{c\to ap} + \frac{\xi}{n_a}\Delta_{FP})$	$\Delta_{c\to as}$
1,33	4.8	0,12	0,055	0,012

Tab. 5.4: Ergebnisse der Anpassung des Modells an das Spannungsverhalten eines $TaSi_2$- Filmes unter Deuteriumbestrahlung bei Raumtemperatur.

5.1.4 Diskussion der Ergebnisse aus der Modellanpassung

Im folgenden werden die aus der Modellanpassung ermittelten Größen diskutiert, beginnend mit der Zahl der pro Verlagerung in einer amorphen Zone enthaltenen Atome.

Aus der Anpassung der Widerstandskurven ergab sich ein Mittelwert von n_a für $TaSi_2$ zu $n_a = 14{,}7 \pm 3{,}3\ dpa^{-1}$ (Tab 5.1) und aus der Anpassung der Spannungskurven ein Mittelwert von $n_a = 12{,}97 \pm 1\ dpa^{-1}$ (Tab. 5.2). Innerhalb der Toleranzgrenzen, die im wesentlichen durch die Probenvariationen verursacht werden, sind die Werte identisch, so daß sich im Mittel aus allen Werten in Tab. 5.1 und 5.2 n_a zu $13{,}8\ dpa^{-1} \pm 21\%$ ergibt. Das heißt, pro Verlagerung sind ca. 14 Atome in einer amorphen Zone enthalten. Mit Hilfe der Schädigungsenergie und der Zahl der pro Ion erzeugten Verlagerungen kann die pro Atom in einer amorphen Zone deponierte Energie und die Zahl der "amorphisierten" Atomvolumina pro Ion abgeschätzt werden. Aus den TRIM- Rechnungen ist die Schädigungsenergie bekannt, [illegible] beträgt ca. 44% der primären Ionenenergie, das sind 176 keV. Da ein Ion in $TaSi_2$ im Mittel 3500 Verlagerungen auslöst (Schwellenenergie 25 eV, siehe Kap. 3.3.2), und pro Verlagerung ca. 14 Atome in die amorphe Phase übergehen, versetzt ein Ion ca 49000 Atome in die amorphe Phase. Dies entspricht einer Energiedichte von ca. 3,6 eV pro Atom, bezogen auf die amorphe Phase. Da im "Thermal-Spike" die Energiedichte ebenfalls bei einigen eV pro Atom liegt, ist dies ein starkes Indiz, daß die amorphen Zonen direkt durch Abschrecken des thermisch hochangeregten, aufgeschmolzenen "Spike"- Gebietes gebildet werden. Die Anpassung der Spannungskurve des mit Deuterium bestrahlten $TaSi_2$- Filmes ergab einen Wert von 4,8 dpa^{-1} für n_a, der deutlich kleiner als die entsprechenden Werte der Germaniumbestrahlung ist. Dies ist auf die Erzeugung kleinerer "Spikes",

bis hinunter zu einzelnen Verlagerungen, für die $n_a \cong 0$ ist, zurückzuführen. Da diese "Spikes" schneller auskühlen, wird ein wesentlich kleineres Gebiet aufgeschmolzen.
Ähnliche Ergebnisse erhält man aus der Modellanpassung für $MoSi_2$, hier gibt Tab. 5.3 n_a mit ca. 15 dpa^{-1} an. Die Schädigungsenergie beträgt nach TRIM ca. 45% der primären Ionenenergie bzw. 180 keV. Da ein Ion in $MoSi_2$ im Mittel 3900 Verlagerungen (Schwellenenergie ebenfalls 25 eV) auslöst, ist die Zahl der pro Ion in die amorphe Phase gedrängten Atome ca 58500 Atome, also innerhalb der Unsicherheiten gleich der bei $TaSi_2$ gefundenen Zahl. Die Energie pro "amorphem" Atomvolumen beträgt 3 eV, übereinstimmend mit dem bei $TaSi_2$ gefundene Wert, was ebenfalls auf die "Thermal-Spike"- Phase als Ursprung der amorphen Zonen in $MoSi_2$ hindeutet.

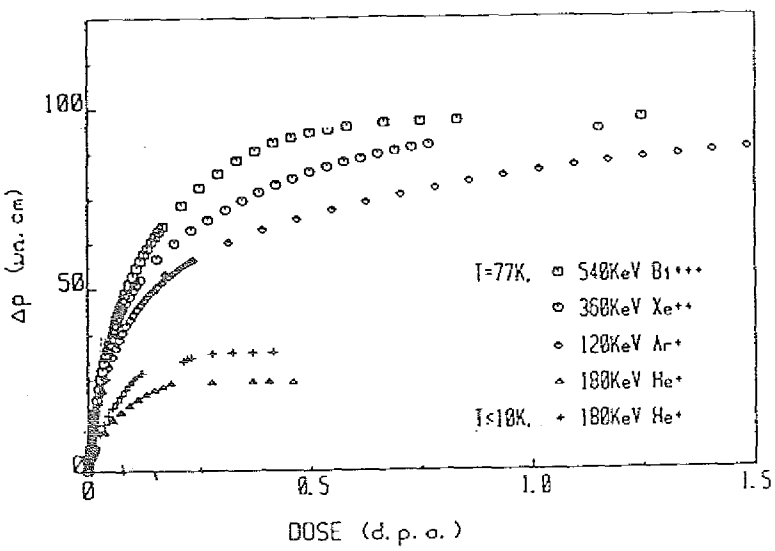


Abb. 5.6: Zunahme des elektrischen Widerstandes in NiAl-Filmen als Funktion der Dosis (nach Rivière et al.).

In der Literatur gibt es ebenfalls Hinweise, die diese Interpretation unterstützen. So wurden beispielweise in einer Arbeit von Rivière et al. 72 nm dicke Filme der geordneten NiAl-γ'-Phase mit 540 keV Bi^{3+} und 360 keV Xe^{2+}- Ionen bei 77 K bestrahlt und dadurch amorphisiert. Mit der Bestrahlung wurde die Änderung des spezifischen Widerstandes der Filme gemessen (Abb. 5.6) und man kann aus der Anfangsteigung und dem Sättigungwert der Kurven mit Hilfe von Gl 5.21 den Wert von n_a zu ca. 10 dpa^{-1} für NiAl abschätzen, was unter Berücksichtigung aller Unsicherheiten in guter Übereinstimmung mit den hier gefundenen Werten ist. Interessant ist ferner,

daß die Autoren für NiAl bei Bestrahlung mit 180 keV He^+- Ionen keine Amorphisierung beobachten. Die maximale Widerstandserhöhung in der Sättigung beträgt bei 77 K nur 25% und bei 10 K nur 33% gegenüber dem Widerstandsanstieg bei der Amorphisierung. Die Autoren interpretieren dies als Folge der chemischen Unordnung, das heißt der Erzeugung von Antistrukturdefekten in NiAl. Die durch He^+- Bestrahlung erzeugten Kaskaden sind offensichtlich zu klein und kühlen zu schnell ab, um richtig aufzuschmelzen und damit amorphe Bereiche zurückzulassen. Eine andere Arbeit von Miehle et al. untersucht die Amorphisierung von $AuIn_2$ durch Bestrahlung bei Temperaturen unterhalb 10 K mit He^+- und Ar^+- Ionen. Dabei wurde ebenfalls die Änderung des spezifischen Widerstandes als Funktion der Dosis gemessen (Abb. 5.7), so daß aus der Anfangssteigung und dem Sättigungswert ebenfalls n_a bestimmt werden kann. Für Ar^+- Bestrahlung bei 10 K ergibt sich n_a zu 24 dpa^{-1} und für He^+- Bestrahlung bei derselben Temperatur zu 15 dpa^{-1}, in beiden Fällen wurden die $AuIn_2$- Filme vollständig amorphisiert. Die Werte passen ebenfalls gut zu den hier ermittelten Werten, wenn man die Unsicherheiten in den Verlagerungsenergien und vor allem die Unterschiede in den Schmelzpunkten von $AuIn_2$ ($T_m \cong 730$ K) und $TaSi_2$ bzw. $MoSi_2$ ($T_m \cong 2500$ K bzw. $T_m \cong 2300$ K) berücksichtigt. Insbesondere stimmt die Tendenz der Abnahme von n_a mit abnehmender Ionenmasse mit den hier gemachten Beobachtungen überein.

Die relative Volumenaufweitung ($\Delta_{c\to ap} + \frac{\xi}{n_a} \Delta_{FP}$) der primär amorphen Phase beträgt ca. 0,033 ± 11% . Aus der Differenz zu $\Delta_{c\to as} \cong 0{,}01$ für die sekundär amorphe Phase kann man den Beitrag ($\Delta_{ap\to as} + \frac{\xi}{n_a} \Delta_{FP}$) bestimmen, der ca. 0,023 beträgt. Wenn in erster Näherung die Nachverdichtung der amorphen Phase $\Delta_{ap\to as}$ gleich Null gesetzt wird, dann gilt $\frac{\xi}{n_a} \Delta_{FP} \cong 0{,}023$. Unter der Annahme, daß ξ sich zwischen 0,1 und 0,3 bewegt

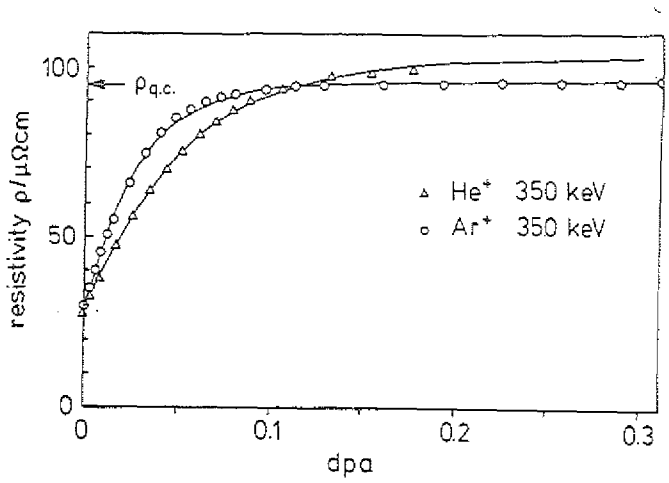


Abb. 5.7: Änderung des elektrischen Widerstandes von $AuIn_2$ durch He^+- und Ar^+-Ionenbestrahlung bei T < 10 K als Funktion der Dosis (nach Miehle et al.).

(letzteres typisch bei Metallen), und mit n_a = 15 liegt dann die relative Volumenaufweitung Δ_{FD} pro Frenkeldefekt zwischen 3,5 und 1,2 d.h. innerhalb des von Metallen und Legierungen her bekannten Wertebereiches. Da die Volumenaufweitung der primär und sekundär amorphen Phase in $MoSi_2$ in etwa mit den für $TaSi_2$ gefundenen Werten übereinstimmt, gelten die für $TaSi_2$ gemachten Überlegungen auch für $MoSi_2$.
Die relativen Änderungen in den Elastizitätsmoduln beim Übergang kristallin-amorph betragen bei $TaSi_2$ 12% und bei $MoSi_2$ 9% . Sie erreichen damit nicht ganz die bei Metallgläsern beobachteten Werte von durchschnittlich 25% (Künzi). Dies könnte eventuell daran liegen, daß für die Anpassung der $\sigma(\Phi t)$- Kurve der Einfachheit halber $n_{ap} = n_{as}$ gesetzt wurde. Prinzipiell könnte man auch die Anpassungen mit $\frac{E_c^* - E_a^*}{E_c^*}$ = 25% bzw 0% vornehmen, würde dann aber n_{ap} = 11 dpa^{-1} und n_{as} = 14 dpa^{-1} (Abb. 5.8a) bzw n_{ap} = 14 dpa^{-1}und n_{as} = 13,85 dpa^{-1} (Abb. 5.8b) erhalten. Daher kann letzlich $\frac{E_c^* - E_a^*}{E_c^*}$ nicht festgelegt werden. Die Größenordnungen von n_a und den relativen Volumenaufweitungen Δ sind davon aber nur wenig beeinflußt, so daß alle physikalischen Aussagen dazu ihre Gültigkeit behalten. Für Deuterium wird innerhalb der Fehlergrenzen das gleiche $\Delta_{c\to as}$ wie

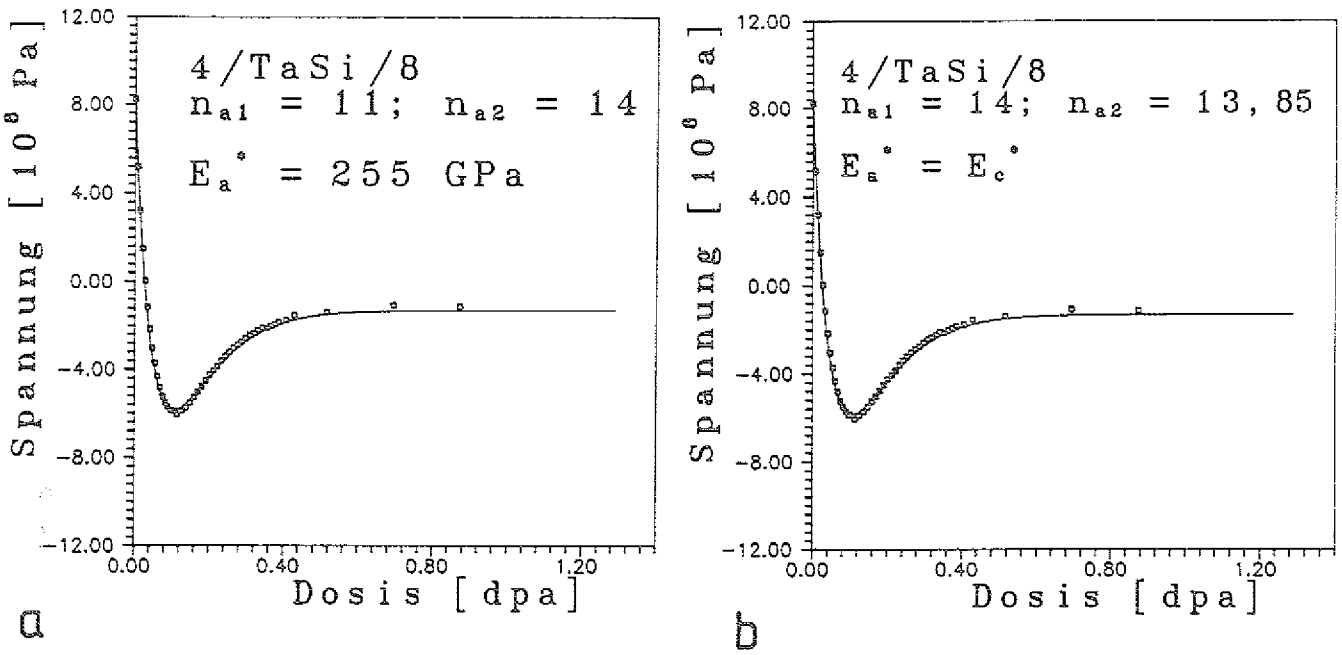


Abb. 5.8: a) Anpassung der Spannung unter Bestrahlung in $TaSi_2$ durch getrennte Wirkungsquerschnitte n_{ap} und n_{as} und einen um 25% gegenüber dem kristallinen Elastizitätsmodul reduzierten amorphen Modul.

b) Anpassung mit getrennten Wirkungsquerschnitten und gleichem Elastizitätsmodul für kristalline und amorphe Phase.

für Ge erreicht. Dies ist zu erwarten, da $\Delta_{c\to as}$ nur materialabhängig ist, so daß die Übereinstimmung der Werte für Germanium- und Deuteriumbestrahlung eine weitere Bestätigung des Modells darstellt. Die relative Volumenaufweitung ($\Delta_{c\to ap} + \frac{\xi}{n_a}\Delta_{FP}$) der primär amorphen Phase in Deuteriumbestrahltem $TaSi_2$ ist jedoch mit 0,055 um 0,022 größer als bei Germanium-Implantation. Dies kann auf die gegenüber Germaniumbestrahlung erhöhte Frenkelpaarerzeugung durch die leichten Deuteriumionen zurückgeführt werden.

Da $\Delta_{c\to ap}$ als Materialkonstante in beiden Fällen ebenfalls gleich sein sollte, erhält man aus der Differenz $\left(\frac{\xi_D}{4,8} - \frac{\xi_{Ge}}{15}\right)\Delta_{FD} = 0,022$. Mit der Annahme $\xi_D \approx (1,5 \text{ bis } 2)\ \xi_{Ge}$ und $\xi_{Ge} \approx 0,3$ (in Analogie zu Kupfer) folgt dann $\xi_D\Delta_{FD} \approx 0,126$ bis 0,134. Für $\xi_D \approx 0,45$ bis 0,6folgt daraus $\Delta_{FD} \approx$ 0,21 bis 0,3. In Anbetracht aller Unsicherheiten, insbesondere auch der der Effektivitäten von Germanium- und besonders Deuteriumbestrahlung ist

der Unterschied in den Relaxationsvolumina von beiden Bestrahlungsarten innerhalb der zu erwartenden Toleranzen.

5.2 Bestrahlung bei höheren Temperaturen

5.2.1 Zusammenfassung der experimentellen Ergebnisse.

Bei 343 K Bestrahlungstemperatur zeigt $TaSi_2$ im wesentlichen das gleiche Verhalten unter Bestrahlung (Amorphisierung) wie bei 300 K, was aus den Röntgenspektren und den Widerstands- und Spannungskurven hervorgeht. Das oben für 300 K diskutierte Modell der bestrahlungsinduzierten Amorphisierung findet daher auch bei 343 K noch Anwendung und die aus den entsprechenden Anpassungen erhaltenen Parameter sind innerhalb der Fehlergrenzen identisch mit den Werten, die bei 300 K Bestrahlungstemperatur ermittelt wurden (Tab. 5.1 und 5.2).

Bei einer Bestrahlungstemperatur von 673 K zeigen die Röntgenspektren, daß innerhalb der Nachweisgrenze keine Amorphisierung mehr unter Bestrahlung auftrat. Trotzdem beobachtet man deutlich Veränderungen von Widerstand und Spannung unter Bestrahlung. Dabei erreichte die maximale Widerstandserhöhung ca 50% des Wertes bei 300 K und die relative Volumenaufweitung in der Spannungssättigung ca. 0,01 also wie bei der Amorphisierung. Aus der sehr geringen anfänglichen Überhöhung in der Spannung folgt, daß $\xi \cong 0$ sein muß, das heißt, nahezu keine Frenkeldefekte erzeugt werden. Aus all dem folgt, daß zur Deutung der Ergebnisse bei 673 K ein anderer Prozeß nötig ist. Eine erste Möglichkeit wäre ein Kriechprozeß. Dem steht jedoch entgegen, daß die Sättigungsspannung nicht Null ist, wie es zu erwarten wäre. Außerdem dürfte die Widerstandserhöhung unter Bestrahlung nur sehr schwach ausgeprägt sein, aber keinesfalls 50% des Wertes bei 300 K erreichen und drittens müßte man die Ähnlichkeit der Anfangssteigungen der Spannungsrelaxation bei 673 K und 300 K als rein zufällig annehmen. Aus diesen Gründen ist ein Kriechprozeß zur Deutung ungeeignet.

Eine bessere Alternative stellt die bestrahlungsinduzierte Entordnung (Erzeugung chemischer Unordnung) dar. Aus ganz allgemeinen thermodynamischen Überlegungen zur freien Enthalpie kann man zeigen, daß die Erhöhung der Entropie in einem System auch immer eine Volumenaufweitung des Systems zur Folge hat. Daher ist zu erwarten, daß die Erzeugung chemischer Unordnung eine Volumenaufweitung bedingt, die in dem beobachteten Span-

nungsverhalten zum Ausdruck kommt.
Bei der Zwischen- Bestrahlungstemperatur von 403 K entsteht offenbar ein Mischzustand zwischen Amorphisierung, erkennbar an der geringfügigen Zunahme des amorphen Untergrundes im Röntgenspektrum, und Entordnung.

5.2.2 Diskussion der Bestrahlungen bei höheren Temperaturen

Die hier zugrundegelegte Modellvorstellung geht davon aus, daß die erhöhte Bestrahlungstemperatur ein verlangsamtes Abkühlen des "Thermal spike" bewirkt. Dadurch steigt die Zahl der Platzwechsel bzw. die Zahl der Diffusionschritte der Atome in der "Thermal-Spike"- Phase an. Bei 673 K erreicht sie einen Wert, der die Rückbildung einer imperfekten Kristallstruktur, durchsetzt mit Antistrukturdefekten, gestattet, so daß die Bildung amorpher Zonen weitgehend unterbleibt. Ähnliche Beobachtungen machen auch Miehle et al. an $AuIn_2$- Filmen, wenn die Bestrahlungstemperatur von 10 K auf 125 K erhöht wird.
Auf Grund des Modells der fehlgeordneten kristallinen Zonen im "Spike"-Gebiet erwartet man einen Widerstandsverlauf unter Bestrahlung von der Form:

$$\frac{\Delta\rho}{\rho_0} = (f_p + f_s)\,\frac{(\rho_{ci} - \rho_c)}{\rho_0} \qquad (5.25)$$

wobei $\frac{(\rho_{ci} - \rho_c)}{\rho_0}$ die maximale relative Widerstandserhöhung der imperfekten Phase (Index ci) gegenüber der kristallinen Phase ist. Aus der Anpassung von Gl. 5.25 an die Meßdaten des Widerstandes (Abb. 5.9) ergibt sich n_a zu 11,4 dpa^{-1}. Dieser Wert stimmt innerhalb der Fehlergrenzen mit dem n_a bei 300 K überein. Dies ist auch zu erwarten, da n_a durch die Größe des "Spike"- Gebietes bestimmt ist, das weitgehend unabhängig von der Bestrahlungstemperatur sein sollte.
Die Änderung $\frac{\rho_{ci} - \rho_c}{\rho_0}$ beträgt ca. 0,75 und entspricht in etwa der Variation im Raumtemperaturwiderstand schlecht konditionierter bzw. verunreinigter Filme. Sie spiegelt somit einen ähnlichen Störgrad wider. Der Prozentsatz der Antistrukturdefekte kann also nur wenige Prozent betragen, die offensichtlich nicht ausreichen, um als Intensitätsabnahme der der Überstrukturreflexe im Röntgenspektrum sichtbar zu werden. Unser Wert

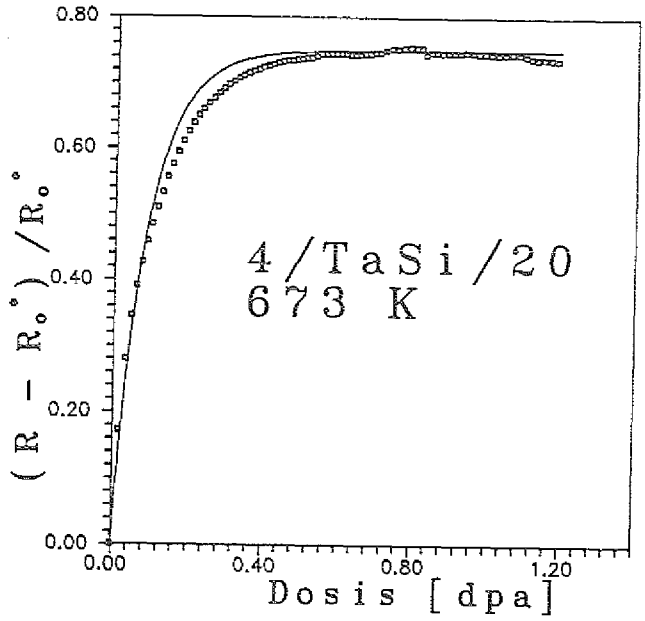


Abb. 5.9: Vergleich von Modellrechnung (durchgezogene Linie) und Meßdaten (Punkte) der Widerstandserhöhung in $TaSi_2$ bei 673 K Bestrahlungstemperatur.

von $\frac{\rho_{ci} - \rho_c}{\rho_a - \rho_c} \approx 0{,}5$ ist außerdem vergleichbar mit Literaturwerten von Rivière et al., die an Filmen der geordneten NiAl-γ'- Phase , bestrahlt mit He^+ bei 77 K und 10 K $\frac{\rho_{ci} - \rho_c}{\rho_a - \rho_c} \approx 0{,}3$ finden und von Miehle et al., die an $AuIn_2$- Filmen, bestrahlt mit He^+ bei 125 K $\frac{\rho_{ci} - \rho_c}{\rho_a - \rho_c} \approx 0{,}6$ finden.

Der Verlauf der Spannung unter Bestrahlung wird durch die Volumenaufweitung der Entordnung bestimmt. Aus Gl. 5.7 folgt dann unter der vereinfachenden Annahme $\xi = 0$ und mit der Ersetzung von $\Delta_{c\to ap}$ und $\Delta_{c\to as}$ durch die relative Volumenaufweitung der imperfekten Phase Δ_{ci}:

$$\Delta(\Phi t) = \left[(f_p + f_s)\,\Delta_{ci}\right] \tag{5.26}$$

Daraus folgt die Dehnung ε gemäß Gl 5.8 zu:

$$\varepsilon(\Phi t) = \left\{\frac{\sigma_0}{E_c^*} - \frac{1}{3}\left[(f_p + f_s)\,\Delta_{ci}\right]\right\} \tag{5.27}$$

und die Spannung

$$\sigma(\Phi t) = E^*(\Phi t)\ \varepsilon(\Phi t) \tag{5.28}$$

Nach Okamoto und Meshii ist die Abnahme des Elastizitätsmoduls in gleicher Weise mit der relativen Volumenaufweitung korreliert wie beim Übergang kristallin- amorph. Da experimentell $\Delta_{c\to ci} \cong \Delta_{c\to a}$ beobachtet wird, ist also auch für die imperfekt kristalline Phase $\frac{E^*_{ci} - E^*_c}{E^*_c} \cong$ 0,12 zu erwarten. Da außerdem die Anpassung nach Gl. 5.28 (Abb. 5.10) nur sehr unempfindlich auf Änderungen des Elastizitätsmoduls reagiert, wurde der Einfachheit halber $\frac{E^*_{ci} - E^*_c}{E^*_c} = 0{,}12$ gewählt. Die unter diesen Voraussetzungen aus der Anpassung ermittelte Volumenaufweitung $\Delta_{c\to ci}$ liegt bei ca. 0,007 und ist somit etwas geringer als die Aufweitung von $\Delta_{c\to a} \approx 0{,}011$ der amorphen Phase, was durchaus sinnvoll ist. Der Wert $\Delta_{c\to ci}$ kann verglichen werden mit dem Wert $\Delta_{c\to El}$:

$$\Delta_{c\to El} = \frac{\Omega_{Ta} + 2\,\Omega_{Si}}{3\,\Omega_{TaSi_2}} - 1 \approx 0{,}3 \tag{5.29}$$

der die Volumenaufweitung bei der Zerlegung der $TaSi_2$- Phase in die Phasen der reinen Elemente Ta und Si angibt und der völligen Entmischung von Ta und Si entsprechen würde.

Der aus der Anpassung ermittelte Wert von ca. 0,007 der imperfekt kristallinen Phase ist wesentlich kleiner, was auf einen relativ geringen kristallinen Störgrad durch die Bestrahlung hindeutet, im Einklang mit den Abschätzungen aus der Widerstandsmessung und den Röntgenspektren.

Der Vergleich der Anpassung in Abb. 5.10 mit den Meßdaten zeigt im Bereich um 0,4 dpa eine geringfügige Überhöhung der Spannung, die nicht von der Anpassung erfaßt wird. Sie könnte auf geringe amorphe Volumenanteile zurückgeführt werden, die unter der Nachweisgrenze der Röntgendiffraktometrie liegen und daher in den Spektren nicht erkennbar sind.

Das Spannungsverhalten von $MoSi_2$ bei 673 K ist dem bei $TaSi_2$ beobachteten qualitativ ähnlich, und auch das Röntgenspektrum zeigt keine Amorphisierung mehr an. Die für $TaSi_2$ gezogenen Schlußfolgerungen lassen sich somit wahrscheinlich übertragen.

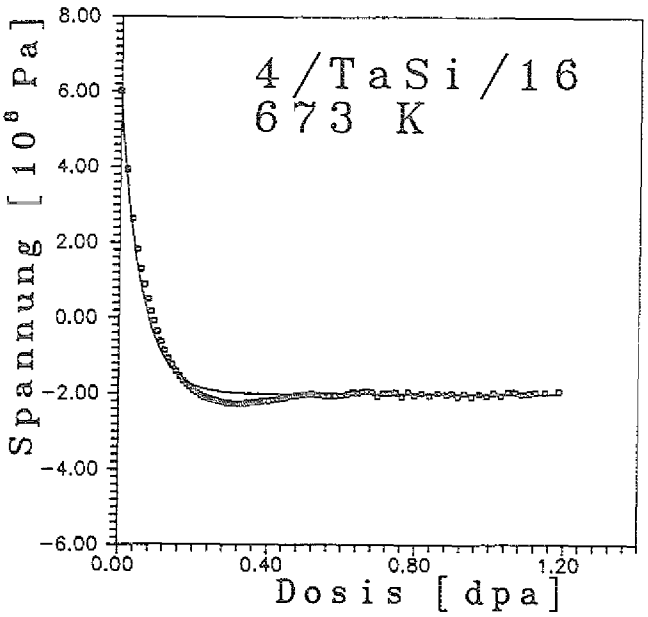


Abb. 5.10: Vergleich von Modellrechnung (ausgezogene Linie) und Meßdaten (Punkte) der Spannung in $TaSi_2$ bei 673 K Bestrahlungstemperatur.

Die Beobachtung eines Übergangs von bestrahlungsinduzierter Amorphisierung bei 300 K zu Entordnung bei 673 K läßt die Existenz einer Übergangstemperatur $T_{a\to ci}$ vermuten, die den Übergang von der Enstehung amorpher Zonen im "Spike"- Gebiet zur imperfekt kristallinen Zonen kennzeichnet. Da große Kaskaden langsamer auskühlen als kleine, hängt $T_{a\to ci}$ vermutlich von der Kaskadengröße ab. Weil außerdem aufgrund des Rückstoßspektrums der Ge^{+}- Ionen die Kaskadengröße einer Verteilung unterliegt, ist eine Verschmierung der Übergangstemperatur $T_{a\to ci}$ zu erwarten. Bei 403 K Bestrahlungstemperatur beobachtet man tatsächlich in dem Röntgenspektrum einen Mischzustand von amorphen und imperfekt kristallinen Zonen. $T_{a\to ci}$ sollte also in etwa bei 400 K liegen. Dies ist konsistent mit der Beobachtung , daß der unter Bestrahlung maximal erreichbare Widerstand ab 403 K deutlich abnimmt (Abb. 5.11). Neben der Übergangstemperatur $T_{a\to ci}$ ist eine wei tere kritische Temperatur $T_{\xi\to 0}$ zu erwarten, die das Erlöschen der Frenkeldefekterzeugung ($\xi \to 0$) markiert. Sie äußert sich im Verschwinden des Druckspannungmaximums, was ebenfalls zum erstenmal bei 403 K beobachtet wird. Offenbar ermöglicht diese Temperatur den Zwischengitteratomen bereits während der Bestrahlung zum leerstellenreichen Kern

der Kaskade zurückzulaufen und dort mit den Leerstellen zu rekombinieren. Hinweise auf eine Zwischengitteratomwanderung könnten sich unter Um-

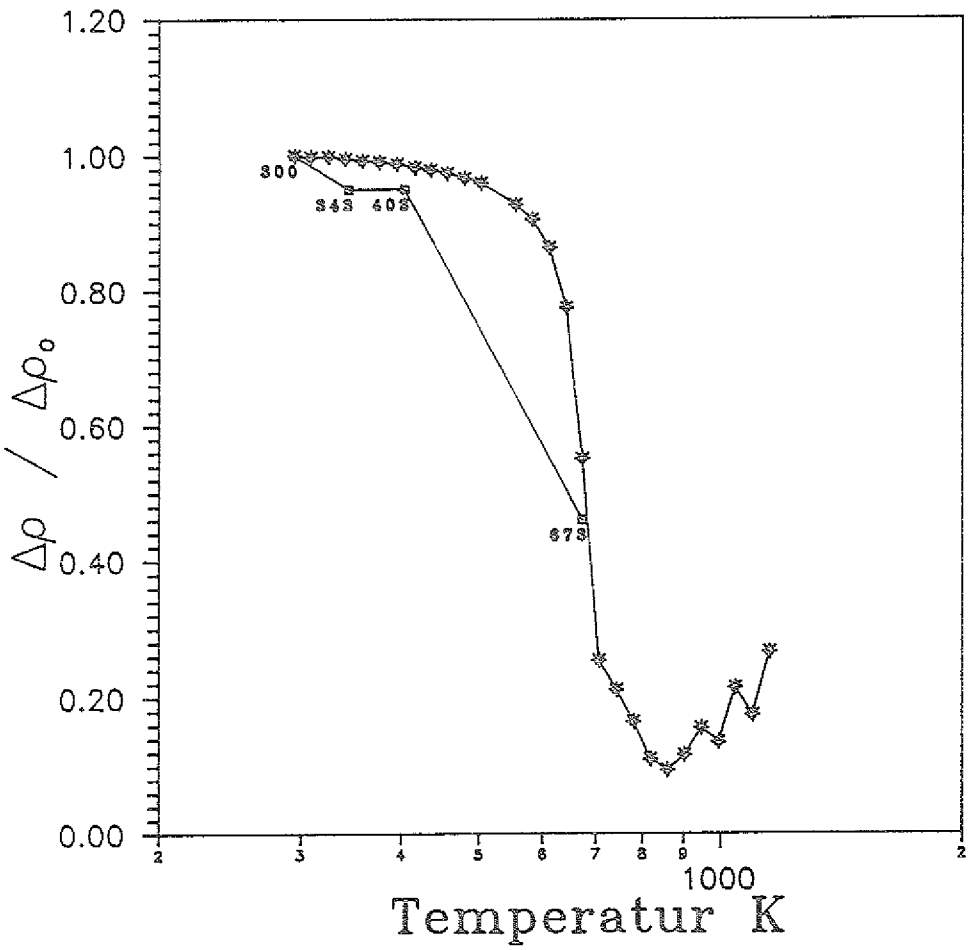


Abb. 5.11: Erholungskurven von elektronenbestrahltem $TaSi_2$ (o) (nach Zimmermann), zusammen mit den maximalen Widerstandserhöhungen von $TaSi_2$ unter Ge^+-Ionenbeschuß (□) bei verschiedenen Bestrahlungstemperaturen.

ständen aus Erholungskurven von $TaSi_2$ nach Elektronenbestrahlung ergeben. In Abb. 5.11 ist deshalb auch eine Erholungskurve von $TaSi_2$ unter Elektronenbestrahlung, bei der nur Einzeldefekte erzeugt werden, gezeigt. Eine deutliche Erholungsstufe tritt jedoch nur bei 700 K auf. Sie wird der Leerstellenwanderung auf dem Silizium- Untergitter zugeordnet. Erholungsstufen, die Zwischengitteratomwanderung andeuten, sind nicht erkennbar.

Die obigen Überlegungen für $TaSi_2$ lassen sich vermutlich auch auf $MoSi_2$ übertragen, da auch hier bei einer Temperatur von 433 K der oben disku-

tierte Mischzustand im Röntgenspektrum auftaucht (Kap. 4.4.2, Abb. 4.19b). Auch das Ausbleiben eines Druckspannungsmaximums, wie es für $MoSi_2$ bei 300 K und 348 K noch charakteristisch ist, läßt auf die Existenz einer kritischen Temperatur $T_{\xi \to 0}$ schließen, die in der Nähe von 433 K liegen muß.

6. Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde der Einfluß von Germaniumionen- Beschuß auf Mikrostruktur und innere Spannungen in dünnen $TaSi_2$- und $MoSi_2$- Filmen untersucht. Die Silizid- Filme wurden durch Sputtern und anschließender Formierung unter Ultrahochvakuum in einer Festkörperreaktion bei 1170 K erzeugt. Aufgrund der unterschiedlichen thermischen Ausdehnungen von Film und Substrat standen die Filme nach Abkühlen auf Raumtemperatur unter Zugspannungen zwischen 1 GPa und 2 GPa. Zur Untersuchung des Einflußes der Bestrahlung wurde in situ das Verhalten des elektrischen Widerstandes und der inneren Spannungen (aus den Substratkrümmungen) als Funktion der Dosis bei verschiedenen Bestrahlungstemperaturen bestimmt. Bei Raumtemperatur zeigte der Widerstand der $TaSi_2$-Filme zunächst einen linearen Anstieg mit der Dosis, der zwischen 0,4 und 0,6 dpa in einen Sättigungswert einbog. Das Spannungsverhalten bei Raumtemperatur war zu Beginn der Bestrahlungen durch eine sehr rasche Relaxation der Anfangszugspannungen und dem nachfolgenden Aufbau von Druckspannungen geprägt. Diese erreichten bei ca. 0,1 dpa ihr Maximum von -0,5 GPa bis -1 GPa, um dann mit weiterer Bestrahlung auf einen Sättigungswert zwischen -0,1 GPa und -0,3 GPa zurückzugehen. Röntgenstrukturanalysen haben ergeben, daß die Silizide durch die Bestrahlung bei Raumtemperatur amorphisiert wurden. Bis zum Druckspannungsmaximum lagen in den Filmen kristalline und amorphe Volumenbruchteile nebeneinander vor, in der Sättigung oberhalb von 1 dpa war der gesamte Film amorph.

Das Widerstandsverhalten bei höheren Bestrahlungstemperaturen ab 403 K war qualitativ vom selben Typ wie bei Raumtemperaturbestrahlung, allerdings mit verminderten Anstiegsraten und Sättigungswerten. Das Spannungsverhalten bei höheren Bestrahlungstemperaturen zeigt ab 403 K keine Überhöhung der Druckspannung mehr, stattdessen wurde ein asymptotenartiger Abfall der Spannung vom Anfangswert auf Werte von -0,1 bis -0.2 GPa beobachtet. Die Röntgenanalysen zeigen einen mit zunehmender Bestrahlungstemperatur sinkenden Anteil des amorphen Volumenbruchteils. Bei 673 K Bestrahlungstemperatur sank der amorpher Bruchteil unter die röntgenographische Nachweisgrenze. Weder bei Raumtemperatur noch bei den höheren Bestrahlungstemperaturen konnte aus der Auswertung der Überstruktur- und Fundamentalreflexe eine signifikante chemische Ent-

ordnung, als der Amorphisierung vorauseilend, festgestellt werden.
Zur Erklärung des beobachteten Spannungs- und Widerstandsverhaltens unter Bestrahlung und der aus den Röntgenanalysen ermittelten Mikrostrukturveränderungen geht man davon aus, daß in jeder bestrahlungsinduzierten Verlagerungskaskade im kristallinen Silizid nach Ablauf aller Stoßprozesse eine amorphe Zone, umgeben von einer Schale aus Zwischengitteratomen zurückbleibt (direkte Amorphisierung). Die im Röntgenspektrum beobachtete Amorphisierung ist dann als Summation über alle amorphen Teilvolumina zu verstehen. Die unter Bestrahlung beobachtete Widerstandserhöhung wird als Summe der Beiträger der amorphen Gebiete und der Frenkeldefekte aufgefaßt. Dabei hat der Vergleich des Modells mit den Meßdaten ergeben, daß der Beitrag der Frenkeldefekte zur Widerstandserhöhung gegenüber dem Beitrag der amorphen Gebiete in erster Näherung vernachlässigt werden kann. Die Erklärung der Spannungsveränderungen unter Bestrahlung beruht auf einer bestrahlungsinduzierten Volumenaufweitung der Silizidfilme. Diese setzt sich zusammen aus der Volumenaufweitung in den amorphen Zonen, die eine geringere Dichte als die entsprechenden kristallinen Phasen aufweisen, und aus dem Beitrag der bestrahlungsinduzierten Frenkeldefekte. Das Auftreten des Druckspannungsmaximums beruht hauptsächlich auf dem Abbau der bestrahlungsinduzierten Frenkeldefekte bei hoher Dosis Dabei kommt es zu zunehmender Überlappung neuer Verlagerungskaskaden mit bereits vorhandenen Defektzonen. Als Folge werden in den kristallinen bereichen bereits vorhandene Zwischengitteratome in den neugebildeten amorphen Zonen resorbiert.
Aus der Anpassung dieses Modells an die Meßdaten ergab sich eine relative Dichtezunahme der amorphen Phase von ca. 1% und ein Relaxationsvolumen der Frenkeldefekte von 1 bis 3 Atomvolumina. Ferner tritt mit zunehmendem Wachstum der amorphen Phase eine Verringerung des Elastizitätsmoduls auf. Die Anpassungen des Modells an die Meßdaten legen dabei eine Reduktion des Elastizitätsmoduls von ca. 12% nahe. Bei höheren Bestrahlungstemperaturen geht die bestrahlungsinduzierte Amorphisierung in der Stoßkaskade in die Erzeugung chemischer Unordnung über, die, wie man aus einfachen thermodynamischen Überlegungen zur freien Enthalpie zeigen kann, ebenfalls eine volumenaufweitende Wirkung hat. Dem Übergang kann eine kritische Temperatur zugeordnet werden, die von der Größe der Stoßkaskade abhängt. Da die Stoßkaskaden einer Größenver-

teilung unterliegen ist der makroskopisch beobachtbare Übergang mit der Temperatur verschmiert. Man beobachtet daher bei 403 K einen Mischzustand, bei dem amorphe und kristalline Anteile nebeneinander vorliegen. Erst bei 673 K Bestrahlungstemperatur ist im Röntgenspektrum keine Amorphisierung mehr zu erkennen. Die Entordung ist, wie die Anpassungen ergeben , jedoch zu klein, um in der Röntgenspektren sichtbar zu werden. Die Beobachtung, daß ab 403 K Bestrahlungstemperatur keine Überhöhung der Spannung mehr auftritt, kann der raschen Rekombination der Frenkeldefekte bei diesen Temperaturen zugeschrieben werden.

Probenliste für $TaSi_2$:

Hinweise:

1) Probenkennung: Die Probenkennung setzt sich aus der Wafernummer, dem Filmmaterial und der Probennummer zusammen:

Wafernummer / Filmmaterial / Probennummer

Liste 1: Geometrie- und Spannungsdaten der $TaSi_2$ vor Bestrahlung.

Hinweise:

1) Die Proben 4/TaSi/29, 33 wurden mit der röntgenographischen Spannungsmessung, die in Kap. 3.4.2 dargestellt wird, vermessen.

2) Die Proben 5/TaSi/17, 4/TaSi/11, 3/TaSi/12 und 4/TaSi/3 dienten nur zur Filmdickenbestimmung mit Hilfe des Rutherford- Backscattering.

Probenkennung	Substratdicke [µm ± µm]	Zungendicke [µm ± µm]	Filmdicke [nm ± %]	Krümmungsradius [m ± m]	Spannung [GPa ± %]
3/TaSi/2	618 ± 1	385 ± 11	205 ± 10	21,6 ± 0,22	0,96 ± 6
3/TaSi/3	618 ± 1	385 ± 4	205 ± 10	21 ± 1	1 ± 2
4/TaSi/1	621 ± 1	348 ± 6	190 ± 10	18,2 ± 1	0,88 ± 4
4/TaSi/3	621 ± 1	364 ± 5	190 ± 10	20,1 ± 0,1	0,82 ± 3
4/TaSi/4	617 ± 1	320 ± 6	190 ± 10	48,8 ± 1	1,3 ± 4
4/TaSi/5	618 ± 1	352 ± 8	190 ± 10	23,5 ± 0,5	0,85 ± 5
4/TaSi/16	617 ± 1	388 ± 9	190 ± 10	21,4 ± 0,1	1,12 ± 5
5/TaSi/2	615 ± 1	382 ± 3	187 ± 10	16,5 ± 1	1,2 ± 4
5/TaSi/3	615 ± 1	351 ± 12	187 ± 10	14,3 ± 1	1,3 ± 7
5/TaSi/5	616 ± 1	358 ± 5	187 ± 10	23,5 ± 1	1,2 ± 3
4/TaSi/29	-	-	-	-	1,3
4/TaSi/30	-	-	-	-	1,6
5/TaSi/17	-	-	187 ± 10	-	-
4/TaSi/11	-	-	190 ± 10	-	-
3/TaSi/12	-	-	205 ± 10	-	-
4/TaSi/3	-	-	195 ± 10	-	-

Liste 2: Bestrahlungsparameter und Spannungsdaten der $TaSi_2$- Filme nach Bestrahlung.

Hinweise:

1) Die angegebenen Spannungen der bei höheren Temperaturen bestrahlten Filme sind auf die thermische Relaxation bei der jeweiligen Bestrahlungstemperatur hin korrigiert.

2) Die Bezeichungen `v. B.' und `n. B.' bedeuten `vor Bestrahlung'und `nach Bestrahlung'.

Proben-kennung	Bestrahlungs-temperatur [K ± K]	End-dosis [dpa]	Krümmungs-radius,n.B. [m ± m]	Spannung v. B. [GPa ± %]	Spannung n. B. [GPa ± %]
3/TaSi/2	RT	1,3	106,5 ± 4,7	0,96 ± 6	-0,2 ± 7
3/TaSi/3	RT	3,22	228 ± -	1 ± 2	-0,1 ± -
4/TaSi/1	RT	1,16	108,8 ± 8,5	0,88 ± 4	-0,16 ± 9
4/TaSi/3	RT	1,3	72,9 ± 0,3	0,82 ± 3	-0,2 ± 3
4/TaSi/4	RT	0,17	104,2 ± -	1,3 ± 4	-0,16 ± -
4/TaSi/5	RT	2.42	44 ± 1,2	0,85 ± 5	-0,43 ± 5
4/TaSi/16	673 ± 3	3,37	88,7 ± 1	0,6 ± 5	-0,25 ± 5
5/TaSi/2	668 ± 2	0,7	62,8 ± -	0,8 ± 4	-0,2 ±
5/TaSi/3	403 ± 2	1,12	404 ± -	1,15 ± 7	-0,05 ± -
5/TaSi/5	143 ± 2	0,89	100,1 ± 9,4	1,2 ± 3	-0,19 ± -

Liste 3: Daten des elektrischen Widerstandes der $TaSi_2$- Filme vor und nach Bestrahlung.

Hinweise:

1) ρ_{RT} ist der spezifische Widerstand bei Raumtemperatur

2) der Index `v.B.` heißt: "vor Bestrahlung", der Index `n.B.`heißt: "nach Bestrahlung".

3) Von denjenigen Proben, die keine Angaben über den spezifischen Widerstand besitzen, sind nur die Widerstände vor und nach Bestrahlung bekannt. Das in der letzten Spalte rechts angegebene Widerstandsverhältniss wurde aus diesen Widerständen gebildet.

Proben-kennung	ρ_{RT} v.B. [$\mu\Omega$ cm ± %]	Bestrahlungs-temperatur [K ± K]	End-dosis [dpa]	ρ_{RT} n.B. [$\mu\Omega$ cm ± %]	$\frac{\rho_{RT,n.B.}}{\rho_{RT,v.B.}}$
3/TaSi/12	-----	RT	1,54	-----	3,1
4/TaSi/5	65 ± 3	RT	2,41	266 ± 10	4,1
4/TaSi/7	-----	RT	1,15		3,1
4/TaSi/8	-----	RT	0,87		2,5
4/TaSi/9	74 ± 4	RT	2,42	230 ± 10	3,1
4/TaSi/16	70 ± 10	673 ± 3	3,37	140 ± 10	2
4/TaSi/19	-----	673 ± 2	0,7	-----	2,5
4/TaSi/20	-----	668 ± 3	3,37	-----	2,6
4/TaSi/22	-----	403 ± 2	1,12	-----	2,6
4/TaSi/23	-----	143 ± 2	0,9	-----	2,7
4/TaSi/30	57 ± 10	RT	0,05	89 ± 10	1,6
5/TaSi/2	64 ± 10	673 ± 2	0,7	146 ± 10	2,3
5/TaSi/9	59 ± 10	RT	0,15	242 ± 10	4,1

Probenliste für $MoSi_2$:

Hinweise:

1) Probenkennung: Die Probenkennung setzt sich aus der Wafernummer, dem Filmmaterial und der Probennummer zusammen:

Wafernummer / Filmmaterial / Probennummer

Liste 4: Geometrie- und Spannungsdaten der $MoSi_2$- Filme vor Bestrahlung.

Hinweise:

1) Die Probe 4/MoSi/22 wurde mit der röntgenographischen Spannungsmessung, die in Kap. 3.4.2 dargestellt wird, vermessen.

2) Die Proben 3/MoSi/23, 4/MoSi/10 und 6/MoSi/18 dienten nur zur Filmdickenbestimmung mit Hilfe des Rutherford- Backscattering.

Probenkennung	Substratdicke [µm ± µm]	Zungendicke [µm ± µm]	Filmdicke [nm ± %]	Krümmungsradius [m ± m]	Spannung [GPa ± %]
3/MoSi/19	690 ± 1	340 ± 19	273 ± 10	7,46 ± 0,01	1,65 ± 11
4/MoSi/4	690 ± 1	413 ± 10	280 ± 10	11,3 ± 1	1,83 ± 7
4/MoSi/6	695 ± 1	433 ± 9	280 ± 10	11,56 ± 0,24	1,7 ± 10
4/MoSi/7	697 ± 2	440 ± 14	280 ± 10	14,2 ± 1	1,46 ± 6
4/MoSi/13	- ± -	427 ± 14	280 ± 10	9,94 ± 0,06	1.9 ± 7
6/MoSi/1	708 ± 2	507 ± 13	281 ± 10	13,02 ± 0,25	1,8 ± 5
6/MoSi/2	712 ± 2	483 ± 6	281 ± 10	13,09 ± 0,07	1,9 ± 3
6/MoSi/3	699 ± 1	480 ± 2	281 ± 10	23,76 ± 0,05	2,2 ± 1
6/MoSi/8	698 ± 1	473 ± 14	281 ± 10	22,01 ± 0,31	2 ± 6
6/MoSi/9	691 ± 1	479 ± 1	281 ± 10	11,16 ± 1	2,2 ± 1
4/MoSi/22	-	-	-	- -	1,8
3/MoSi/23	-	-	273 ± 10	- -	-
4/MoSi/10	-	-	280 ± 10	- -	-
6/MoSi/18	-	-	281 ± 10	- -	-

Liste 5: Bestrahlungsparameter und Spannungdaten der $MoSi_2$- Filme nach Bestrahlung

Hinweise:

1) Die angegebenen Spannungen der bei höheren Temperaturen bestrahlten Filme sind auf die thermische Relaxation bei der jeweiligen Bestrahlungstemperatur hin korrigiert.

2) Die Bezeichungen `v. B.' und `n. B.' bedeuten `vor Bestrahlung'und `nach Bestrahlung'.

Proben-kennung	Bestrahlungs-temperatur [K ± K]	End-dosis [dpa]	Krümmungs-radius,n.B. [m ± m]	Spannung v. B. [GPa ± %]	Spannung n. B. [GPa ± %]
3/MoSi/19	RT	0,9	29,03 ± 0,4	1,65 ± 11	-0,43 ± 11
4/MoSi/4	RT	0,94	67,5 ± 3,5	1,83 ± 7	-0,29 ± 7
4/MoSi/6	RT	1,07	71,5 ± 6,5	1,7 ± 10	-0,26 ± 10
4/MoSi/7	553 ± 2	1,38	48 ± 1	1,14 ± 6	-0,12 ± 6
4/MoSi/13	428 ± 2	1,11	130 ± 1	1.72 ± 7	-0,33 ± 7
6/MoSi/1	673 ± 3	2,63	32 ± 0,54	1,4 ± 5	0,35 ± 5
6/MoSi/2	450 ± 2	0,62	264 ± 1	1,7 ± 3	-0,2 ± 3
6/MoSi/3	403 ± 2	0,55	372 ± 0,67	2,05 ± 1	0,15 ± 1
6/MoSi/8	348 ± 2	3	→ ∞ ± 1	2 ± 6	0,09 ± 6
6/MoSi/9	RT	1,01	→ ∞ ± 1	2,2 ± 1	0

Anhang II:

Tab II.1: Relaxationsraten $\frac{d\sigma}{d(dpa)}$ der Spannungen in $TaSi_2$ Filmen unter Bestrahlung nach kleinen Dosen um 0,05 dpa.

Probennummer	Abbildungsnummer	Relaxationsrate $\frac{d\sigma}{d(\Phi t)}$ $\left[\frac{GPa}{dpa}\right]$	Spannungsdifferenz $\Delta\sigma = \sigma_a - \sigma_e$ $\left[\frac{GPa}{dpa}\right]$	Bestrahlungstemperatur [K ± K]
4/TaSi/5	4.1	- 54	1,3	300 ± 10
3/TaSi/2	4.1	- 59	1,16	300 ± 10
4/TaSi/1	4.1	- 50	1,2	300 ± 10
4/TaSi/3	4.1	- 43	1,02	300 ± 10
5/TaSi/5	4.11	- 51	0,95	343 ± 2
5/TaSi/3	4.11	- 21	1,2	403 ± 2
4/TaSi/16	4.11	- 14	0,8	673 ± 3

Tab II.2: Relaxationsraten $\frac{d}{d(\Phi t)} \frac{\Delta R(\Phi t)}{R_0^*}$ und maximale Widerstandserhöhung $\left(\frac{\Delta R}{R_0^*}\right)$ unter Bestrahlung bei Raumtemperatur nach kleinen Dosen um 0,05 dpa.

Probennummer	Abbildungsnummer	Relaxationsrate $\frac{d}{d(\Phi t)} \frac{\Delta R(\Phi t)}{R_0^*}$	$\left(\frac{\Delta R}{R_0^*}\right)_{max}$	Bestrahlungstemperatur
4/TaSi/9	4.2	21	1,4	300 K ± 10
3/TaSi/12	4.2	17	1,52	300 K ± 10
4/TaSi/8	4.2	28	1,53	300 K ± 10
4/TaSi/7	4.2	28	1.6	300 K ± 10
4/TaSi/20	4.12	6,4	0.75	673 K ± 3
4/TaSi/22	4.12	19	1,33	403 K ± 2
4/TaSi/23	4.12	22	1,55	343 K ± 2

Tab. II.3: Relaxationsraten $\frac{d\sigma}{d(dpa)}$ der Spannungen in $MoSi_2$- Filmen unter Bestrahlung bei kleinen Dosen unter 0,05 dpa.

Proben-nummer	Abbildungs-nummer	Relaxations-rate $\frac{d\sigma}{d(\Phi t)}$ $\left[\frac{GPa}{dpa}\right]$	Spannungs-differenz $\Delta\sigma = \sigma_a - \sigma_e$ $\left[\frac{GPa}{dpa}\right]$	Bestrahlungs-temperatur $[K \pm K]$
4/MoSi/6	4.14	- 74	2	300 ± 10
4/MoSi/4	4.14	- 77	2,11	300 ± 10
6/MoSi/8	4.18	- 54	2,1	343 ± 2
4/MoSi/13	4.18	- 33	2,05	433 ± 3
6/MoSi/1	4.18	- 11	1,05	673 ± 3

Tab. II.4 Intensitätverhältnisse der Röntgenreflexe vor und nach Bestrahlung eines mit 0,1 dpa bestrahlten $TaSi_2$-Filmes. Das entsprechende Spektrum zeigt Abb. 4.3b (4/TaSi/4).

Reflex	$\frac{I_b}{I_0}$
Ü 1 0 0	0,47
G 1 0 1	0,41
F 1 1 0	0,43
G 1 1 1	0,68
Ü 2 0 0	0,42

Tab. II.5: Intensitätsverhältnisse der Röntgenreflexe vor und nach Bestrahlung eines mit 0,17 dpa bestrahlten $TaSi_2$- Filmes. Das entsprechende Spektrum dieses Filmes ist in Abb. 4.7, (4/TaSi/18) gezeigt.

Reflex	$\frac{I_b}{I_0}$
Ü 1 0 0	0,38
G 1 0 1	0,75
G 1 0 2	0,58
Ü 1 1 0	0,33
G 1 1 1	0,73
F 2 0 0	0,35

Tab. II.6: Intensitätsverhältnisse der Überstruktur(Ü)- und Fundamentalreflexe (F) eines bei 403 K mit 0,8 dpa bestrahlten $TaSi_2$-Filmes vor und nach der Bestrahlung. Das entsprechende Spektrum zeigt Abb. 4.13b, (5/TaSi/5).

Reflex	$\frac{I_{bestrahlt}}{I_0}$
Ü 1 0 0	0,23
G 1 0 1	0,46
F 1 1 0	0,2
G 1 1 1	0,51
Ü 2 0 0	0,46

Tab. II.7: Intensitätsverhältnisse von Überstruktur(Ü)- und Fundamentalreflexen (F) eines bei Raumtemperatur mit 0,05 dpa bestrahlten $MoSi_2$- Filmes vor und nach der Bestrahlung. Das entsprechende Spektrum zeigt Abb. 4.15b, (6/MoSi/10).

Reflex	$\frac{I_b}{I_0}$
Ü 0 0 2	0,93
Ü 1 0 1	0,74
F 1 0 3	0,7

Tab. II.8: Intensitätsverhältnisse eines bei 433 K bis zu einer Dosis von 1,1 dpa bestrahlten $MoSi_2$- Filmes. das entsprechende Spektrum ist in Abb. 4.19b, (5/MoSi/9) gezeigt.

Reflex	$\frac{I_b}{I_0}$
Ü 0 0 2	0,88
Ü 1 0 1	0,84
F 1 0 3	0.87

Tab. II.9: Intensitätsverhältnisse eines bei 673 K bis zu einer Dosis von 4 dpa bestrahlten $MoSi_2$- Filmes. Das entsprechende Spektrum zeigt Abb. 4.19c (5/MoSi/1).

Reflex	$\frac{I_b}{I_0}$
Ü 0 0 2	0,88
Ü 1 0 1	0,84
F 1 1 0	0,87

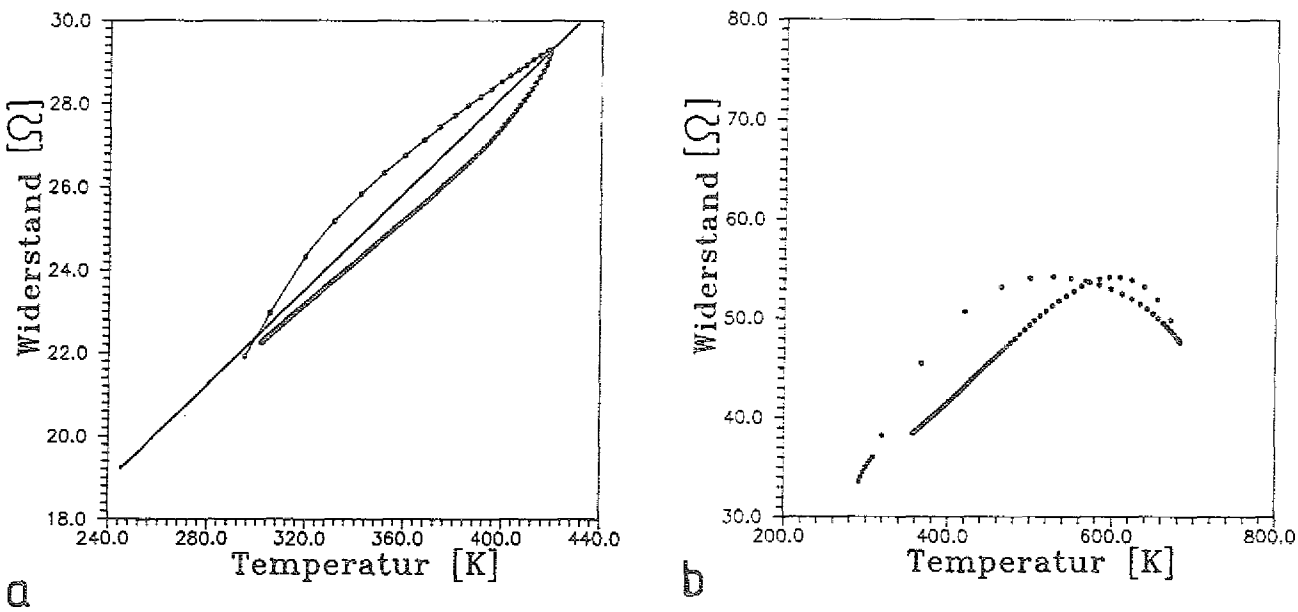


Abb. II.1: a) Eichkurve R(T) eines $TaSi_2$-Filmes bis 416 K.
b) Eichkurve eines $TaSi_2$-Filmes bis 680 K zur Ermittelung des Substratwiderstandes bei hohen Temperaturen.

J. Angillelo, J.E.E. Baglin; F. Cardone, J.J. Dempsey, F.M. d'Heurle, E.A. Irene, R. MacInnes, C.S. Petersson, R. Savoy, A.P. Segmüller und E. Tierney, Journal of Electronic Materials, Vol 10, Nr.1, (1981), S. 59

R.S Averback, T. Diaz de la Rubia und R.Benedek, Nuclear Instruments And Methods in Physics Research B 33, (1988), S. 693

J.P. Biersack, C.G. Haggmark, Journal of Nuclear Instruments and Methods, Vol. 174, (1980), S. 257

T. Diaz de la Rubia, R.S. Averback, R. Benedek und H. Hsieh, Journal of Materials Research, Vol. 4, (1989), S. 579 und weiter:
T. Diaz de la Rubia; R.S. Averback, R. Benedek und W.E. King, Physics Review Letters, Vol 59, (1987), S. 1930

N.G. Einspruch, G.B. Larrabee: VLSI Electronics, Bd. 6, Academic Press Inc., Orlando, Florida, USA, (1983), S. 398

S. Foiles, Physics Review Letters, B 32 (1985), S. 3409

M. Hansen, K. Anderko, Constitution of Binary Alloys, McGraw-Hill, New York, 1958, S. 1194

C. Hardtke, H. Ullmaier W. Schilling und M. Gebauer, Thin Solid Films, Vol. 75, (1989), S. 61

M.-D. Hou, S. Klaumünzer und G. Schuhmacher, Physical Review B, Vol. 41, Nr. 2 (1990), S.

JCPDS- Tabellen, International Centre for Diffraction Data, Swarthmoore, USA (1989)

S.J. Kim, M.A. Nicolet, R.S. Averback und D. Peak, Physical Review B, Vol. 37, (1988), S. 38

H.U. Künzi in Glassy Metals II von H. Beck und H.J. Güntherodt (Hrsg.), Vol 53 in der Springer-Reihe: Topics in Applied Physics, Springer Verlag, (1953), S. 174

M. von Laue in: Röntgenstrahlinterferenzen, Akademische Verlagsgesellschaft, Frankfurt am Main, 2. Auflage, 1960. S. 128

O.B. Loopstra, W.G. Sloof, Th.H. de Keijser, E.J. Mittemeyer, S. Radelaar, A.E.T. Kuiper, R.A.M. Wolters, Journal of Applied Physics, Vol. 63, Nr. 10 (1988), S. 4960

T.J. Magee, G.R. Woolhouse, H.A. Kawayoshi, I.C. Niemeyer, B. Rodriguez, R.D. Ormond und A.S. Bhandia, Journal of Vacuum Science and Technology, Section B, Vol. 2, Nr. 4, (1984), S. 756

T.L. Martin und J.H. Mahan, Journal of Materials Research, Vol. 1 Nr. 3, (1986), S. 493

W. Miehle, A. Plewnia und P. Ziemann, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Vol. B 59, (1991), S. 410

A.H. van Ommen, A.H. Reader und J.W.C. de Vries, Journal of Applied Physics, Vol 64, Nr. 7 (1988), S. 3574

P.R. Okamoto und M Meshii in: Science of Advanced Materials, Berichte vom ASM Materials Science Seminar, September 1991 in Chicago, USA, S. 33

J.T. Pan und I. Blech, Journal of Applied Physics, Vol. 55, 1984, S 2874

T.F. Retajczyk, und A.K. Sinha, Thin Solid Films, Vol. 70, (1980), S. 241

J.P. Rivière. C. Jaouen und J. Delafond, Materials Science Forum, Vol 15 - 18, (1987), S. 1111

W. Russwurm, H.E. Göbel, F. Neppl und H. v. Philipsborn, Acta Crystallographica, Vol. A40, (1984) Suppl. 1984, S. C-188, Nr. 07.2-4

P.T.B. Shaffer, Handbook of Nonmetallic Materials, Plenum Press, New York, S. 520

K. Shibata, Sh. Shima, M. Kashiwagi, Journal of the Electrochemical Society, Vol 129, Nr. 7, (1982), S. 1527

Strukturberichte, Bd. 3, (1935), S. 35 und Bd. 1, Referat der C-Typen, (1931), S. 219

T. Tien, G. Ottaviani und K.U. Tu, Journal of Applied Physics, Vol. 54 Nr. 12, (1983), S. 7047

L. Thomé in: Nuclear Physics Applications on Materials Science, herausgegeben von E. Recknagel und J.C. Soares, Kluwer Academic Press 1988, S. 200

A.M. Thompson, Boulder Conference on Electronic Standards and Measurements, in: IRE Transactions on Instrumentation, Vol. I-7, Nr. 3-4 (1958), S. 245

M.Y. Touloukian, R.K. Kirby, R.E. Taylor und T.Y.R. Lee in Thermophysical Properties of Matter, IFI, Plenum Press New York, 1977 S. 1198

M.Y. Tsai, C.S. Petersson, F.M. d'Heurle und V. Maniscalco, Applied Physics letters, Vol 37, Nr. 3, (1980), S. 295

M. Victoria, M. Alurralde, A. Caro, A. Hornwell und S. Prönnecke, wird veröffentlicht in: Proceedings of the International Conference on Physics of Irradiation Effects in Metals, G. Szenes (Hrsg.), Siófok, Ungarn, 20.-24. Mai 1991

L. Zimmermann, Diplomarbeit, im April 1991 der physikalischen Fakultät

der Rheinischen Friedrich-Wilhelm- Universität zu Bonn vorgelegt (unveröffentlicht).

Danksagung

Diese Arbeit wurde im Institut für Festkörperforschung des Forschungszentrums Jülich GmbH angefertigt.

Es sei hiermit all jenen herzlich gedankt, die zur Abfassung der vorliegenden Arbeit beigetragen haben.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. W. Schilling für die Themenstellung und seine fördernde Unterstützung.

Herrn Prof. Dr. K. A. Hempel, Institut für Werkstoffe der Elektrotechnik an der RWTH Aachen, danke ich für die Aufnahme der Arbeit an der Fakultät für Elektrotechnik der RWTH Aachen und sein Interesse an dieser Arbeit.

Für die intensive Betreuung der Arbeit und für viele hilfreiche und klärende Diskussionen möchte ich Herrn Prof. Dr. H. Ullmaier danken.

Zu Dank verpflichtet auch die Unterstützung bei den experimentellen Arbeiten durch Herrn W. Schmitz und Herrn J. Deutz.

Herrn H. Klein danke ich für seine Hilfestellung in allen Fragen der Elektronik.

Desweiteren gebührt Herrn Dr. Freiburg und Herrn Reichert, Zentrallabor für chemische Analysen, Dank für ihre große Hilfsbereitschaft bei der Röntgenstrukturanalyse.

Herrn Dr. Guggi, Institut für Schichten- und Ionentechnologie, sei gedankt für seine Unterstützung bei den röntgengraphischen Spannungs- und Texturbestimmungen.

Ich danke Herrn W. Michelsen, Institut für Schichten- und Ionentechnologie, für seine Hilfestellung in allen technischen Fragen des Beschleunigerbetriebes.

FORSCHUNGSZENTRUM JÜLICH GmbH

KFA

Jül-2575
Januar 1992
ISSN 0366-0885